N° d'ordre 56 Année 1962

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

Albert BOUVIER
Licencié ès Sciences
Ingénieur chimiste F. C. S. L.

SUJET :

Application spectrochimique de la flamme cyanogène-oxygène Dosage des éléments Y, Gd, Eu, Yb, La, Sc.

Soutenue le 24 Mars 1962, devant la Commission d'Examen.

M. J. JANIN	Président
MM. R. GRANDMONTAGNE F. GAUME J. ROBIN	Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1962

N° d'ordre 56

Année 1962

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

Albert BOUVIER

Licencié ès Sciences
Ingénieur chimiste F. C. S. L.

SUJET :

Application spectrochimique de la flamme cyanogène-oxygène Dosage des éléments Y, Gd, Eu, Yb, La, Sc.

Soutenue le 24 Mars 1962, devant la Commission d'Examen.

M. J. JANIN	Président
MM. R. GRANDMONTAGNE F. GAUME J. ROBIN	Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0035

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique Générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie Minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie Organique
	FLANDRIN	Géologie Appliquée
	JANIN	Physique Expérimentale
	BERNARD	Physique Industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie Expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTHIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie Biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
	SARAZIN	Physique Nucléaire
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans Chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
MM.	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

Professeurs sans Chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILIBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DAFRAS	Physique Nucléaire
	PERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	URAN	Physique S.P.C.N.
	CHELEVOY	Géologie Appliquée
Mlle	MAIGROT	Physique
MM.	CHAUVEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	BERTSON	Physique Générale
MM.	GEVIN	Géologie
	PONAGEB	Mathématiques
	MARTEL	Néonatpes
	CHERET	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mlle	GAUTHERON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjointes

MM.	PIGNON	Chimie
	LEMOINE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Sous-Chef

M. BURNET

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Spectroscopie de l'Institut de Physique Générale de l'Université de LYON. Je prie Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Directeur de l'Institut, d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon Maître, le Professeur J. JANIN, qui m'a guidé dans mon travail et n'a cessé de me prodiguer de précieux conseils. Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance.

Je remercie Messieurs GRANDMONTAGNE, GAUME et ROBIN d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Je remercie également Madame GAUME qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et m'a fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine des terres rares.

J'ai pu effectuer ce travail grâce à l'appui de la Société d'Electro-chimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Je remercie très vivement Monsieur LONG, Directeur des Services Centraux de Recherches, Monsieur LICHTENBERGER, Directeur du Centre de Recherches de PIERRE-BENITE, Monsieur de LACHEISSERIE et Monsieur FOULLETIER, Ingénieurs de cette Société.

Je remercie enfin tous mes camarades et le personnel du laboratoire de l'aide spontanée si souvent trouvée auprès d'eux.

INTRODUCTION -

L'usage de la flamme comme source d'excitation est ancien; dès 1848 HERSCHELL (1) note la variation de la couleur des flammes lorsque l'on introduit différents sels. En 1860 KIRCHHOFF et BUNSEN (2) étudient spectroscopiquement le phénomène, en 1870 JANSEN (3) pose le principe de l'analyse spectrale quantitative et en 1873, CHAMPION, PELLET et GRENIER construisent le premier spectrophotomètre de flamme : le spectronatomètre (4).

Ce n'est qu'aux environs de 1910 que des chercheurs comme HARTLEY, WATTEVILLE, de GRAMONT enregistrent les premiers spectres des alcalins et des alcalino-terreux et de certains métaux : Cu, Ag, Ga, In, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Bi. Enfin, les travaux de GOUY et LUNDEGÅRTH permettent la réalisation d'un appareillage pratique pour la spectrophotométrie de flamme.

Ces dernières années, la méthode a été très utilisée et de nombreux mélanges gazeux employés. En plus des mélanges courants comme H_2- O_2 et C_2H_2- O_2 on trouve d'autres flammes utilisées pour leur haute température : C_2N_2- O_2 ou O_3, H_2- ClO_3F, H_2- F_2, C_4N_2- O_2 ou O_3, enfin en dehors des flammes que nous venons de citer, il existe un

INTRODUCTION -

L'usage de la flamme comme source d'excitation est ancien; dès 1848 HERSCHELL (1) note la variation de la couleur des flammes lorsque l'on introduit différents sels. En 1860 KIRCHHOFF et BUNSEN (2) étudient spectroscopiquement le phénomène, en 1870 JANSEN (3) pose le principe de l'analyse spectrale quantitative et en 1873, CHAMPION, PELLET et GRENIER construisent le premier spectrophotomètre de flamme : le spectronatomètre (4).

Ce n'est qu'aux environs de 1910 que des chercheurs comme HARTLEY, WATTEVILLE, de GRAMONT enregistrent les premiers spectres des alcalins et des alcalino-terreux et de certains métaux : Cu, Ag, Ga, In, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Bi. Enfin, les travaux de GOUY et LUNDEGÅRTH permettent la réalisation d'un appareillage pratique pour la spectrophotométrie de flamme.

Ces dernières années, la méthode a été très utilisée et de nombreux mélanges gazeux employés. En plus des mélanges courants comme H_2- O_2 et C_2H_2- O_2 on trouve d'autres flammes utilisées pour leur haute température : C_2N_2- O_2 ou O_3, H_2- ClO_3F, H_2- F_2, C_4N_2- O_2 ou O_3, enfin en dehors des flammes que nous venons de citer, il existe un

certain nombre de sources d'énergie qui se présentent sous la forme de flammes mais ne proviennent pas d'une réaction de combustion : flamme de décomposition de l'ozone, de l'hydrogène atomique (torche de LANGMUIR), de plasma, de haute fréquence (20).

La flamme comparée à l'arc ou à l'étincelle est une souce extrêmement stable et le spectre excité par les flammes est relativement simple, ce qui permet une étude rapide et précise, qualitative et quantitative d'un grand nombre d'éléments.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'émission des terres rares dans la flamme cyanogène-oxygène.

CHAPITRE I

LA FLAMME CYANOGENE-OXYGENE

Connue depuis longtemps cette flamme a fait l'objet de nombreuses études mais son application en spectranalyse est récente (1955) (16).

La combustion du cyanogène a lieu suivant la réaction :

$$C_2N_2 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2\ CO$$

La détermination la plus récente de la chaleur de combustion donne 126,68Kcal/mol (20). Les premiers examens spectroscopiques de cette flamme sont dus à LIVEING et DEWAR qui, en 1880 et 1882 notent l'émission de CN (5).

SMITHELLS et INGLE (6), SMITHELLS et DENT (7), REISS (8), puis PANNETIER (15) étudient l'émission des différentes régions de cette flamme.

La température de la flamme cyanogène-oxygène est une des plus hautes obtenues en chimie. De nombreux travaux ont été publiés sur la détermination de cette température.

REISS (8) par le calcul avait trouvé 4740°K alors que THOMAS, GAYDON et BREWER (9) obtiennent par le calcul 4850 ± 30°K et expérimentalement au moyen de la structure de rotation des bandes 4800 ± 200°K.

WILSON (10) en utilisant la méthode du renversement des raies avec comme source auxiliaire le soleil, puis CONWAY, WILSON et GROSSE (11) trouvent pour le panache $4640° \pm 150$°K. Sous une pression de 10 atmosphères STRENG et GROSSE (12)

et CONWAY et GROSSE (13) obtiennent des valeurs avoisinant 5000°K.Enfin, des essais (12) faits en remplaçant l'oxygène par l'ozone donnent 5208°K à la pression atmosphérique et 5506°K sous 10 atmosphères.

Cette haute température est due au fait que les produits de la réaction fortement exothermique de combustion sont extrêmement stables. L'intervention de la dissociation des produits formés dans la combustion limite la température. Ce sont, en effet, des réactions endothermiques qui absorbent une fraction importante de l'énergie :

$$N_2 \longrightarrow 2\ N + 169\ Kcal.$$

$$CO \longrightarrow C + \tfrac{1}{2}\ O_2 + 26\ Kcal$$

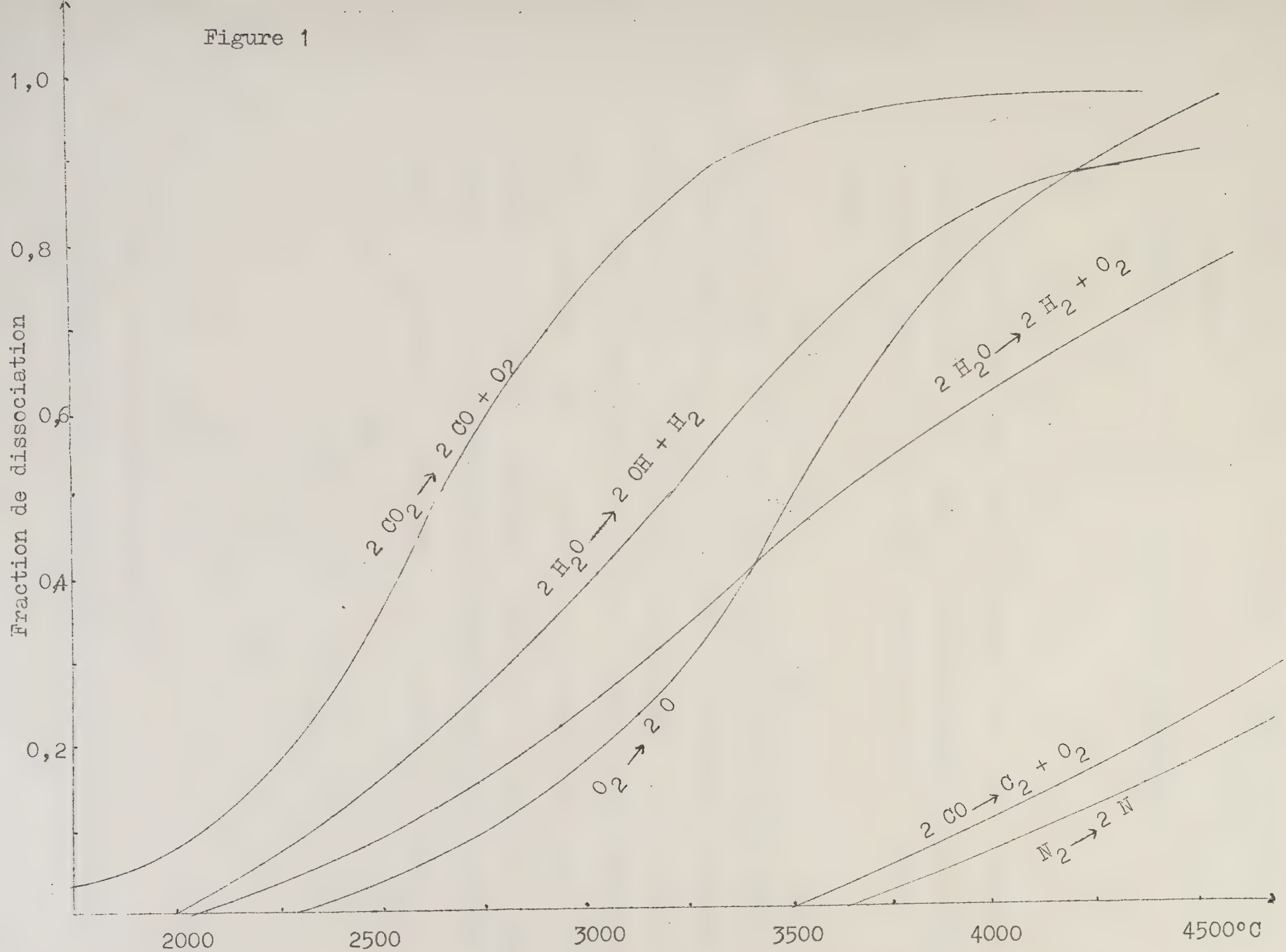
La dissociation est naturellement une fonction de la température et la figure (1) montre clairement que parmi les produits courants de combustion, ce sont ceux de la réaction envisagée qui sont les moins dissociés à haute température, ceci explique en partie la très haute température de la flamme cyanogène-oxygène.

Cette flamme comprend un cône très brillant blanc violet et un panache peu lumineux constitué principalement par la flamme de diffusion de CO.

JAMES (14) et PANNETIER (15) ont étudié le mécanisme de cette combustion.

Il semble admis que la réaction de dissociation du cyanogène précède toute réaction d'oxydation et qu'elle détermine la vitesse de combustion et l'ordre de réaction qui

Figure 1


1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
Fraction de dissociation
2 CO2 → 2 CO + O2
2 H2O → 2 OH + H2
2 H2O → 2 H2 + O2
O2 → 2 O
2 CO → C2 + O2
N2 → 2 N
2000
2500
3000
3500
4000
4500°C

est deux, car la vitesse de réaction du radical CN avec O_2 est très grande.

JAMES admet la suite des réactions suivantes :

$$C_2N_2 \longrightarrow 2\ CN^{\bullet}$$

$$CN^{\bullet} + O_2 \longrightarrow N\ CO_2^{\bullet}$$

Il considère la molécule d'oxygène comme un biradical Le composé final $N\ CO_2^{\bullet}$ est encore un radical dont la réactivité en présence d'un radical cyanogène sera à nouveau grande.

$$N\ CO_2^{\bullet} + CN \longrightarrow NC - O - O - CN$$

Ce dernier composé n'est pas stable; on a alors une dissociation symétrique : 2 N = CO. Il y a finalement rupture de la liaison CN avec production d'une molécule de N_2 et de CO.

L'étude spectrale des radicaux émis par cette flamme et la variation dans l'intensité de ceux-ci, ainsi que l'apparition de nouveaux radicaux, lorsque l'on ajoute des impuretés, ont conduit PANNETIER à admettre un mécanisme différent et à adopter la succession de réactions suivantes :

$$C_2N_2 \longrightarrow 2\ CN^{\bullet}$$

$$2\ CN^{\bullet} \longrightarrow 2\ C^{\bullet} + 2\ N$$

$$2\ CN^{\bullet} \longrightarrow C_2^{\bullet} + N_2$$

$$C_2^{\bullet} \longrightarrow 2\ C$$

$$C + O \longrightarrow CO$$

Il y aurait ensuite combustion de CO.

Ce mécanisme semble plus probable car l'on a observé

le spectre du radical CN et les bandes SWAN de C_2, alors que le spectre des composés intermédiaires proposés par JAMES n'est pas visible; d'après cet auteur ceci proviendrait du fait que ces étapes sont extrêmement rapides.

En raison de sa température élevée, la flamme cyanogène-oxygène est une source présentant un grand intérêt en spectranalyse, aussi a-t-elle déjà fait l'objet d'applications spectrochimiques.

Une étude préliminaire sur ce sujet a été publiée en 1955 par BAKER et VALLEE (16). Depuis lors, VALLEE et ses collaborateurs (17) d'une part, GILBERT (18) d'autre part, ont étendu le domaine d'application de cette nouvelle source. Une liste des limites de détection dans laquelle figure un très grand nombre d'éléments a notamment été publiée par GILBERT. Les éléments étudiés excitables en concentration microanalytique sont les suivants : Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, V, Zn. Nous remarquerons que certains de ces éléments sont difficilement excitables dans les flammes ordinaires comme : Al, Sb, As, Be, Mo, Sn, V et Zn.

CHAPITRE II

METHODE D'ETUDE DES SPECTRES

I - THEORIE DE L'EMISSION -

Soit I l'énergie émise par l'unité de volume d'un gaz pendant l'unité de temps. On a : $I = n\ h\nu$

où n : représente le nombre d'atomes par unité de volume qui effectuent la transition considérée et

$h\nu$: l'énergie du photon émis.

Si N est le nombre d'atomes par unité de volume, le nombre d'atomes excités Nn à l'état d'énergie, En est donné par la formule de BOLTZMANN :

$$Nn = \frac{N g_n e^{-\frac{En}{KT}}}{\sum_i g_I e^{-\frac{E_I}{KT}}}$$

g_n : poids statistique de l'état d'énergie En

g_I : poids statistique de l'état d'énergie Ei

T : température absolue

K : constante de BOLTZMANN.

Lorsque KT $\ll$ E1, les exponentielles du dénominateur sont nulles sauf pour l'état fondamental :

$$Nn = N \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{En}{KT}}$$

Introduisons le coefficient de probabilité d'EINSTEIN Anm, qui est la probabilité de transition pendant l'uni-

té de temps, de l'état Em avec émission spontanée du photon d'énergie $h\nu$.

Le nombre d'atomes qui effectuent la transition En ⟶ Em a pour valeur :

$$n = Anm\ Nn = Anm \frac{g_n}{g_o} Ne^{-\frac{En}{KT}}$$

$$I = Anm.\ N \frac{g_n}{g_n} h\nu e^{-\frac{En}{KT}}$$

En supposant qu'il n'y ait pas réabsorption et en introduisant la pression partielle :

$P_M = N\ K\ T$, on peut écrire :

$$I = An.m.P_M \cdot \frac{h\nu}{KT} \cdot \frac{g_n}{g_o} \cdot e^{-\frac{En}{KT}}$$

Cette formule montre que :

a) L'intensité est proportionnelle à la pression partielle des atomes de métal dans la flamme.

b) L'émission est d'autant plus intense que le potentiel d'excitation est plus faible et que la température de la source est plus grande.

Cette équation ne peut pas être appliquée dans le cas d'émissions qui manifestent le phénomène de réabsorption ni dans le cas où une réaction chimique modifie les conditions d'excitation.

Le résultat ci-dessus n'explique pas l'action des radiations ultra-violettes provenant de la flamme elle-même ou d'une source extérieure, cette action correspondant à une

augmentation dans l'émission des éléments étudiés (19).

II - ETUDE QUANTITATIVE DE L'EMISSION -

On sait que la densité optique d'un écran neutre, si φ_o est le flux lumineux incident et φ le flux lumineux après passage à travers l'écran, est :

$$D = \log \frac{\varphi_o}{\varphi}$$

Dans le cas où l'écran est une plaque photographique noircie examinée au moyen d'un microphotomètre, φ_o et φ sont proportionnels aux déviations Do et D du spot du galvanomètre.

La densité d'une raie spectrale est reliée à l'éclairement de la plaque par la formule :

$$D = \gamma \log \frac{Et^p}{a}$$

γ : facteur de contraste

p : exposant de SCHWARZSCHILD

a : inertie de l'émulsion.

Comme par ailleurs l'éclairement E produit par une radiation est proportionnel à la concentration C de l'élément responsable de cette émission, on peut écrire :

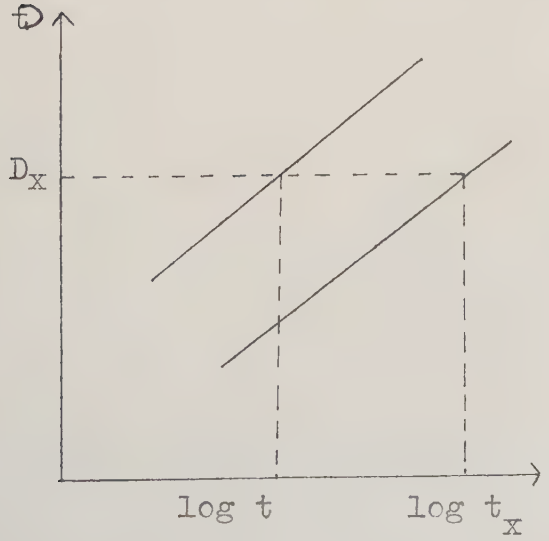
$$D = \gamma \log K \frac{Ct^p}{a}$$

La courbe log C = f(D) est donc une droite. Mais par suite des variations des conditions expé rimentales (notamment fluctuations plus ou moins importantes du débit des gaz et surtout irrégularité de l'introduction de la solution dans

la flamme) il est difficile d'employer une méthode directe; aussi utiliserons-nous le plus souvent la méthode de l'étalon interne proposée par GERLACH (21).

Nous choisirons comme étalon interne un élément émettant une radiation de longueur d'onde voisine de celle des raies ou bandes émises par la substance à doser. D'autre part, nous utiliserons des émulsions photographiques ayant un facteur de contraste γ aussi constant que possible dans le domaine spectral étudié; par suite le facteur γ est pratiquement le même pour la raie étalon et pour les radiations émises par le corps à doser.

Au moyen d'un secteur tournant à échelons logarithmiques, on trace les courbes donnant la densité en fonction du logarithme du temps, soit Dx pour la raie de l'élément étudié, de concentration Cx dans la solution et D pour celle de l'élément étalon dont la concentration est C. Ces courbes dans la solution analysée sont des droites pour des densités comprises entre 0,3 et 1,8. Si nous nous trouvons dans les parties rectilignes de ces caractéristiques et si les densités sont égales, c'est à-dire : D = Dx, on peut écrire :



$$\gamma \log \frac{KCx\ tx^p}{a} = \gamma \log \frac{K'C\ t^p}{a}$$

ou $\log Cx = A + p\ (\log t - \log tx)$

A est une constante égale à :

$$\log C - \log K + \log K'$$

On mesure directement sur le graphique la grandeur :

$$\log t - \log tx = \Delta s$$

La courbe : $\log Cx = p \Delta s + A$

est une droite, tant que ne se manifeste aucune self-absorption, celle-ci n'apparaît d'ailleurs qu'aux fortes concentrations (en général supérieures à 500 ppm), ainsi que nous le verrons plus loin.

CHAPITRE III -

PREPARATION DU CYANOGENE

Nous avons préparé le cyanogène par deux méthodes différentes :

1° - Préparation par voie humide.

On fait agir le sulfate de cuivre en solution aqueuse sur une solution de cyanure de potassium (22)

$$2\ SO_4Cu + 4\ KCN \longrightarrow (CN)_2 + 2\ Cu(CN) + 2SO_4K_2$$

Nous avons fait chaque opération avec six kilogs de sulfate de cuivre et trois kilogs cent vingt grammes de cyanure de potassium (figure 2).

L'appareillage comprend un récipient métallique B de 35 litres porta nt à sa partie supérieure quatre orifices destinés :

- au passage du thermomètre t,
- à l'introduction du sulfate de cuivre, au moyen d'une pompe aspirante et foulante P,
- à permettre l'agitation du mélange; on emploie à cet effet un agitateur mécanique étanche A.
- à l'évacuation des gaz.

Les gaz traversent un réfrigérant à boules refroidi par de l'eau, un compte-bulles puis un dessicateur à

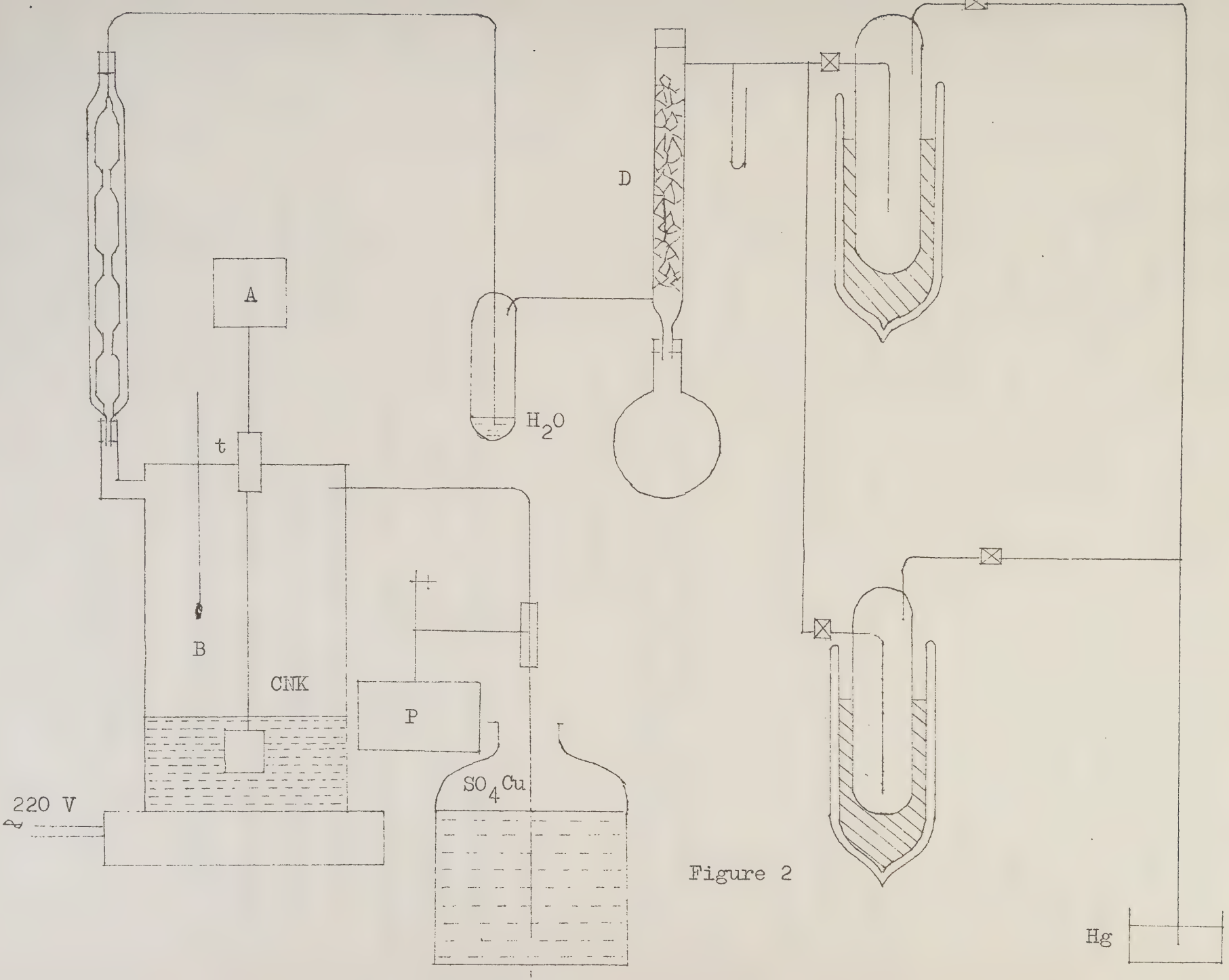


Figure 2

chlorure de calcium D, enfin deux pièges refroidis par de l'azote liquide montés en parallèle; en utilisant alternativement chacun d'eux on parvient ainsi à éviter l'obturation de la canalisation. A la sortie des pièges un tube de verre plonge dans du mercure ce qui permet l'évacuation des gaz non condensés; en outre, un manomètre à mercure est monté sur la canalisation.

Le rendement après plusieurs opérations s'est révélé être de l'ordre de 25 %. Il se peut que cette faible valeur soit due à une polymérisation partielle du cyanogène formé.

Le mode de préparation qui vient d'être exposé n'ayant pas donné satisfaction, nous avons choisi dans la suite un deuxième procédé.

2° - Préparation en phase gazeuse.

La méthode consiste à oxyder l'acide cyanhydrique par le chlore à chaud (23). La réaction a lieu avec un rendement convenable sans formation appréciable d'autres polymères; le seul sous-produit décelé par l'analyse infra-rouge est le chlorure de cyanogène. Outre cette impureté on trouve également des traces d'acide cyanhydrique et de l'anhydride carbonique. La réaction est la suivante :

$$2\ HCN + Cl_2 \longrightarrow C_2N_2 + 2\ HCl$$

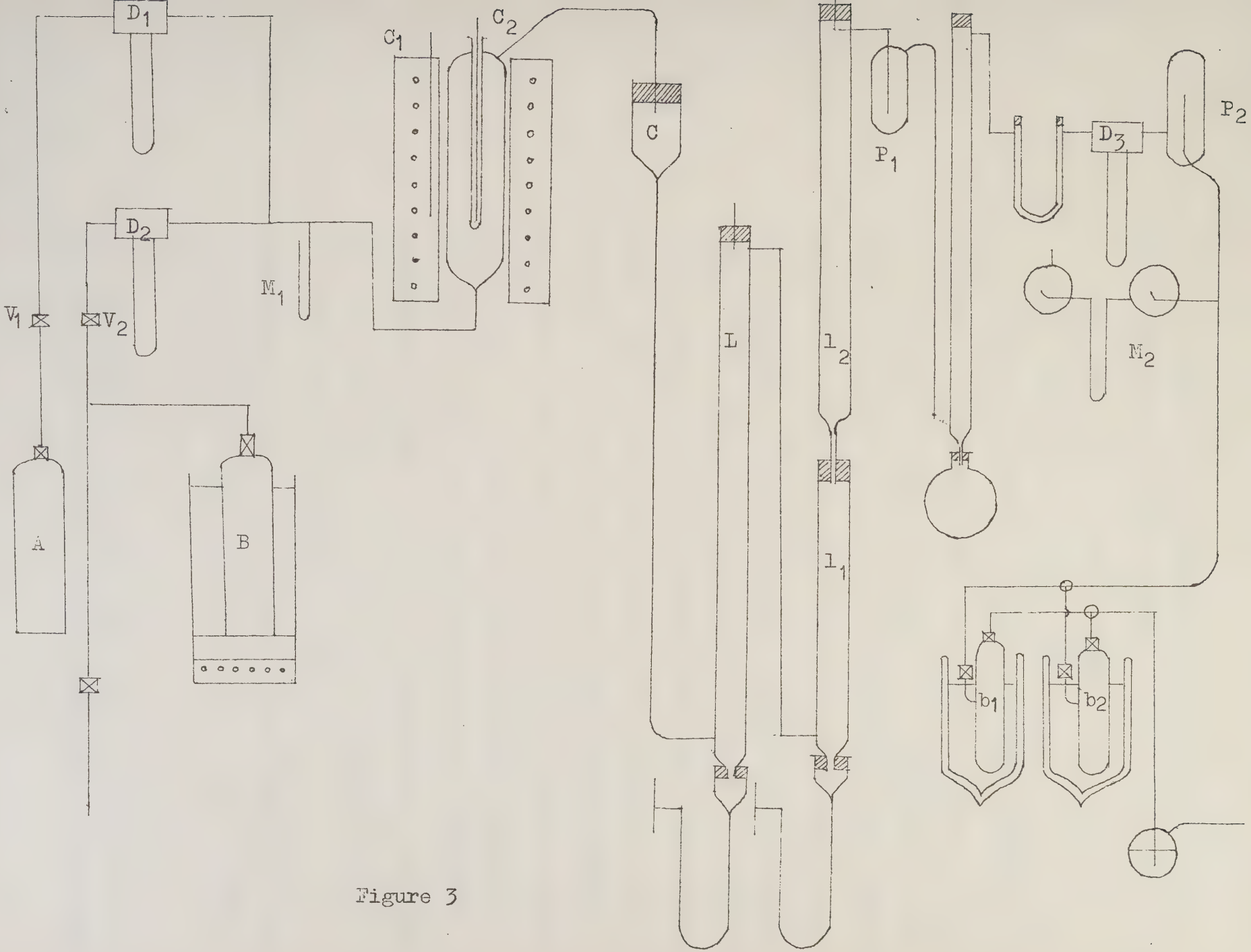


Figure 3

La production de cyanogène par ce procédé peut être décomposée en deux stades :

(1) $HCN + Cl_2 \longrightarrow CNCl + HCl$

(2) $HCN + CNCl \longrightarrow C_2N_2 + HCl$

La première réaction explique donc la présence de chlorure de cyanogène dans les produits formés.

Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 3. Le chlore et l'acide cyanhydrique sont stockés dans les bouteilles A et B; celle qui contient l'acide est chauffée à 40° environ dans un bain-marie de façon à maintenir une pression de l'ordre de 400 g. On chauffe la vanne de sortie au moyen d'une lampe infra-rouge afin d'éviter toute condensation. Deux vannes V_1 et V_2 permettent de régler les débits, qui sont mesurés par les débitmètres à capillaires D_1 et D_2. Ces débitmètres sont situés à l'intérieur d'une étuve maintenue à 50° environ, ce qui évite les condensations et préchauffe légèrement les gaz. En outre, un manomètre M_1 à mercure et à air libre nous renseigne sur la pression existant à l'intérieur de la chambre à réaction.

Nous avons utilisé successivement deux chambres à réaction contenant comme catalyseurs différentes variétés de charbons actifs.

a - La première dont la forme est indiquée sur la figure était en verre, elle portait à sa partie inférieure

une bille d'agathe de 8 mm de diamètre, cette chambre était utilisable aux températures inférieures à 600°C.

b - Lorsque nous avons voulu augmenter la température vers 800°C afin d'améliorer le rendement, nous avons remplacé la chambre de verre par un tube de quartz de 1 mètre de long et de 30 mm de diamètre. Les deux extrémités du tube étaient fermées par deux bouchons de chlorure de polyvinyl qui, étant suffisamment éloignés du four ne chauffaient pas, de la laine de quartz maintenait le catalyseur en place. La température était mesurée par deux couples C_1 et C_2 l'un disposé à l'intérieur du four, l'autre à l'intérieur de la chambre à réaction Cette température était maintenue fixe au moyen d'un régulateur. A la sortie du four les gaz traversent une chambre C remplie de laine de verre qui retient le catalyseur entrainé puis une colonne de lavage L alimentée à sa partie supérieure par un courant d'eau dont le débit était voisin de 5 litres-heure, enfin deux colonnes en série l_1 et l_2 qui parachèvent ce lavage de façon à retenir tout l'acide chlorydrique et l'acide cyanhydrique en excès; dans ces dernières colonnes le débit d'eau est de un litre-heure.

L'eau entraînée est retenue dans un piège P_1 et dans une colonne dessèchante D à chlorure de calcium. En outre, un tube en U contenant de la chaux

sodée élimine les traces éventuelles de chlore. Un débimètre D_3 permet alors de déterminer la quantité de cyanogène produit. Un piège P_2 évite que le phtalate de butyle remplissant le débimètre se répande dans la partie postérieure de la canalisation, un manomètre à mercure et à air libre M_2 précédé et suivi d'un piège nous renseigne sur la pression existant dans cette partie de la canalisation. Le gaz est ensuite condensé alternativement dans deux bouteilles métalliques b_1 et b_2 refroidies dans un mélange acétone carbo-glace; les gaz non condensés sont évacués à l'extérieur, un bulleur permet d'en apprécier le débit.

L'appareillage qui vient d'être décrit est entièrement enfermé sous une hotte fortement ventilée.

On contrôle la réaction de la manière suivante :

a - L'indication donnée par le débitmètre D_3 permet de connaître la quantité de cyanogène produit; on suit ainsi l'évolution de la réaction et l'on détermine la variation du rendement au cours du temps. Le rendement en géral diminue au cours d'une opération, ceci semble dû à un empoisonnement progressif du catalyseur.

b - On pèse les quantités de gaz utilisées et produites après chaque opération.

c - On détermine par spectrographie infra-rouge la concentration des différents constituants du mélange

gazeux à la sortie de l'appareil.

d - On analyse les eaux de lavage. Le gaz obtenu contenant une quantité importante d'anhydride carbonique de l'ordre de 10 %, il a fallu le distiller, on a utilisé pour cela un mélange acétone-glace carbonique ayant une température de -40°.

Le rendement est variable et semble très influencé par l'état du catalyseur, d'autre part l'augmentation de la température a un effet favorable sur celui-ci. Le tableau I résume les résultats numériques pour différentes opérations.

La température notée est celle donnée par le couple C_I situé à l'intérieur du four.

Dans la première colonne on a porté les rapports des volumes d'acide cyanhydrique et de chlore entrant en réaction et dans la troisième les rendements calculés sur les volumes de chlore débité.

Tableau I

$\frac{HCN}{Cl_2}$	T	Rendement %	Durée de l'essai	Impuretés trouvées dans C_2N_2			% C_2N_2
				CO_2	HCN	CNCl	
2,83	=510	64,5	1 h.30	2,7	1,85		92
2,5	=580	70	5 h.	1,8	0,825	0,68	71
2,56	=550	65,0	3 h.	2,2	3,7	11,5	84
2,52	=550	26,7	4 h.	3,2	0,1		82,5
2,00	800	48,2	4 h.40	1,6		0,27	93
2,46	800	63,2	5 h.25	1,7		670 ppm	94
2,44	800	74,8	3 h.45	2,4		0,2	80
2,2	800	50,7	5 h.30	3,3		500 ppm	84
1,72	800	74	4 h.30	3,3		0,16	90
3,09	800	76,1	7 h.45	2,4		0,335	

CHAPITRE IV -

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - LE BRULEUR -

Nous avons fait construire un brûleur du type de celui qui a été utilisé par FUWA, THIERS et VALLEE (24) figure 4. Le mélange cyanogène-oxygène pénètre par le capillaire C constitué par une aiguille d'acier inoxydable de 10 cm de longueur et de 0,3 mm de diamètre intérieur.

Trois vis V_1, V_2 et V_3 permettent d'amener l'aiguille dans l'axe du brûleur; la hauteur de l'aiguille peut être réglée au moyen d'un système écrou et contre-écrou B.

La tête du brûleur, réalisée en acier inoxydable est constituée d'un double manchon cylindrique dont le diamètre intérieur est d_I = 6 mm. et le diamètre extérieur d_2= 24 mm. La partie supérieure plane est percée d'une ouverture centrale circulaire ayant pour diamètre d_I et de 24 trous de 0,3 mm. de diamètre disposés suivant un cercle de même axe que l'ouverture centrale et de diamètre 15 mm. L'ensemble de ces petites ouvertures constitue un brûleur pilote annulaire entourant le brûleur principal; la présence d'une flamme pilote se révèle en effet indispensable, la flamme principale étant soufflée lorsque le débit gazeux est élevé.

La vitesse de combustion du mélange stochiométrique cyanogène-oxygène est basse, de l'ordre de 3 mètres par seconde. Or, dans notre capillaire, pour le débit utilisé de

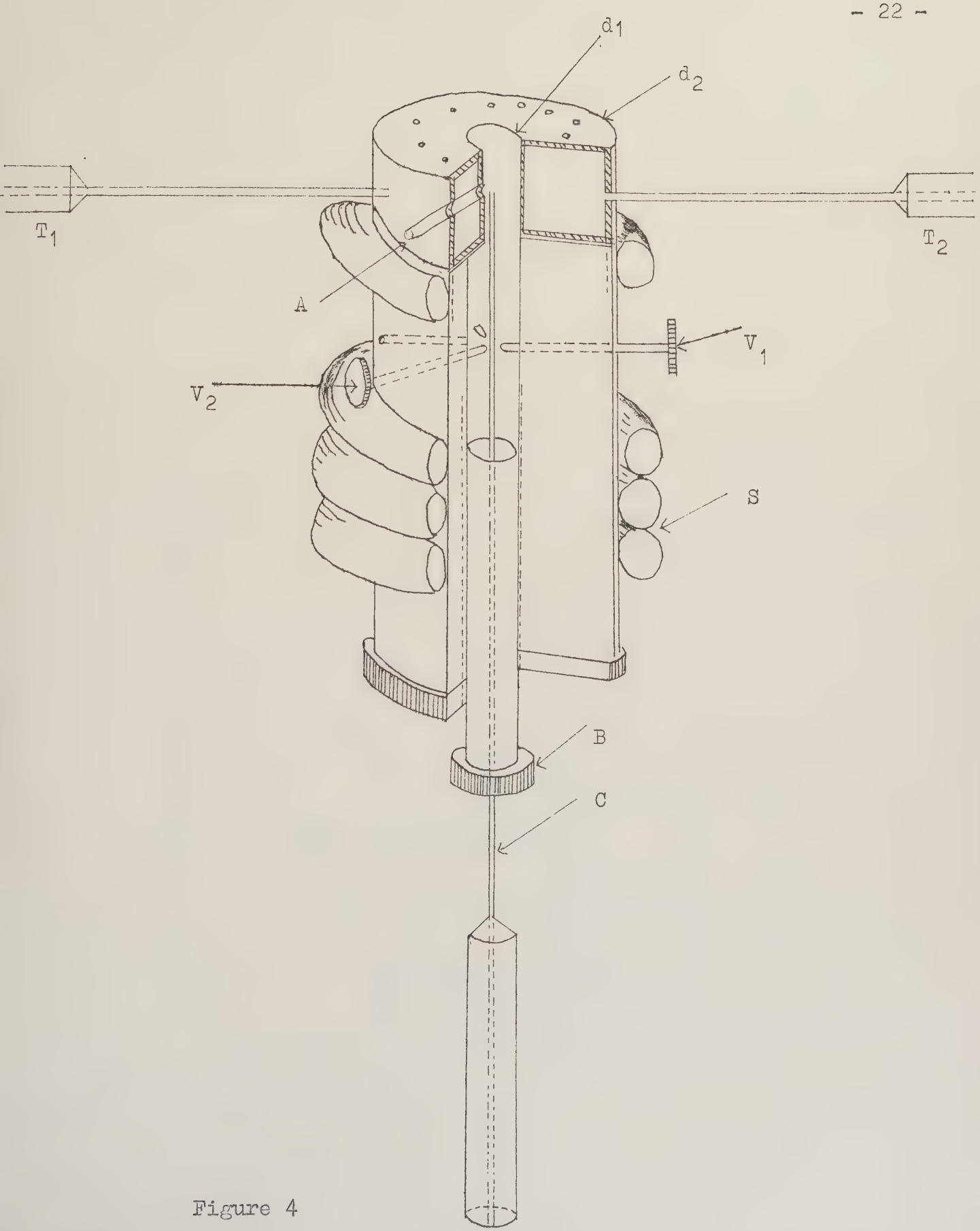


Figure 4

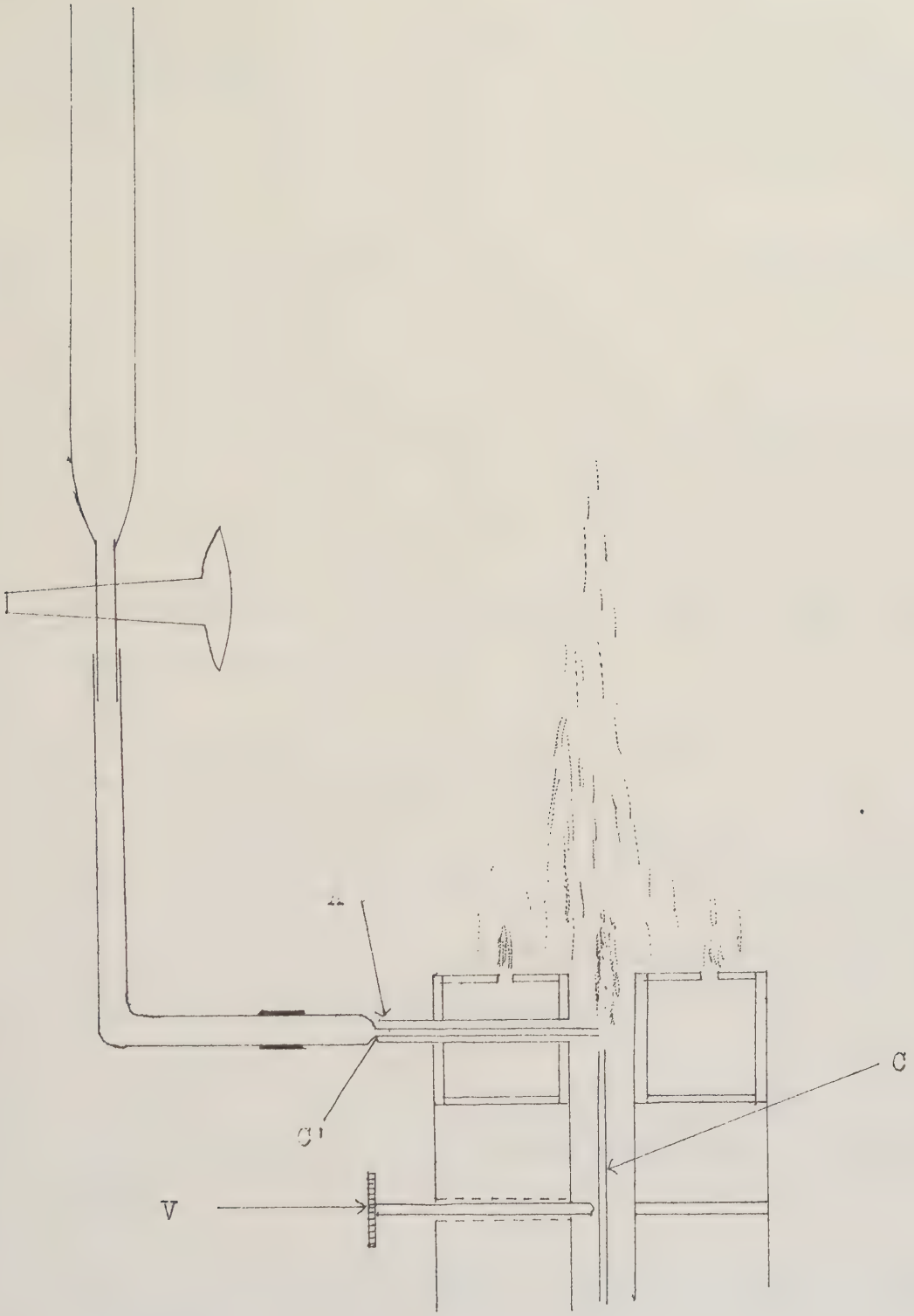


Figure 5

0,5 litre-minute, la vitesse moyenne du mélange est voisine de 120 mètres-seconde ce qui explique que la flamme centrale seule ne puisse se maintenir. Le détail de la tête du brûleur est représenté sur la figure 5.

Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau dans un serpentin de cuivre S qui entoure le corps du brûleur. La solution est introduite dans la flamme au moyen d'un capillaire d'acier inoxydable C' logé à l'intérieur d'une aiguille d'acier A. La burette dans laquelle se trouve cette solution est reliée au capillaire par l'intermédiaire d'un petit tuyau de polychlorure de vinyle et d'un tube d'acier inoxydable soudé au capillaire C'.

II - DISPOSITIF d'ALIMENTATION -

Ce dispositif (figure 6) comprend :

1° - Les organes de stockage, une bouteille d'oxygène B_1 et une bouteille B_2 contenant du cyanogène liquide, munies chacune d'un détendeur à diaphragme.

2° - Deux manomètres, l'un à air libre fixé sur la canalisation d'oxygène et l'autre métallique sur le circuit de cyanogène.

3° - Des vannes de réglage à aiguille V et des débitmètres à diaphragmme D montés sur les circuits d'alimentation de chacun des deux brûleurs.

On a étalonné les débitmètres par la méthode des bulles,

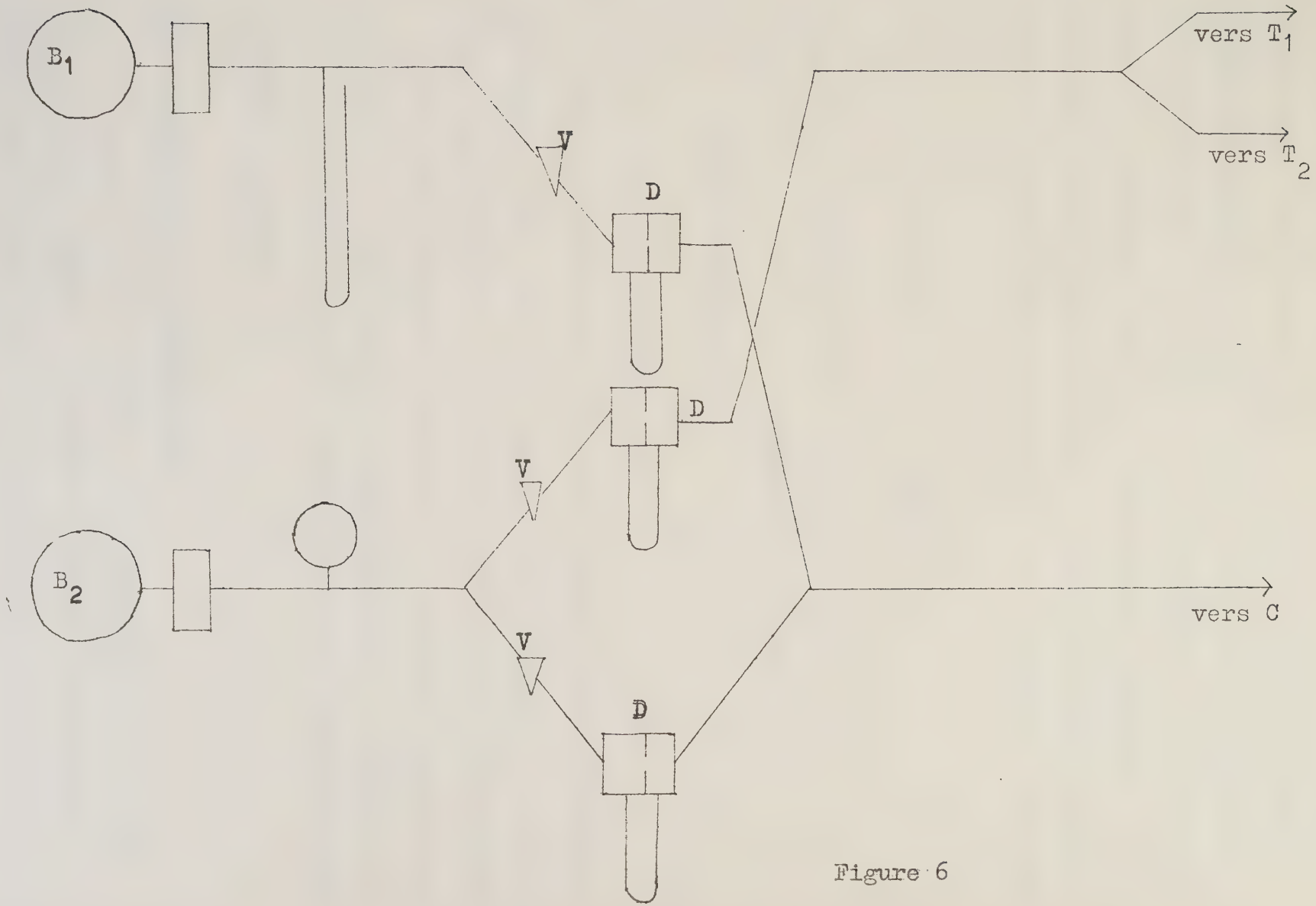


Figure 6

c'est-à-dire par détermination du temps mis par un film de savon pour balayer un volume connu d'une colonne verticale; cette méthode est plus rapide et plus précise que celle utilisant un compteur à gaz. Les débitmètres à cyanogène ont été étalonnés avec de l'oxygène; pour obtenir le débit de cyanogène à partir de celui de l'oxygène on a utilisé la relation :

$$D_{C_2N_2} = D_{O_2}\sqrt{\frac{\rho O_2}{\rho C_2N_2}}$$

ρO_2 : poids spécifique de l'oxygène = 1,429

ρC_2N_2 : " " du cyanogène = 1,323

D_{O_2} : débit d'oxygène

$D_{C_2N_2}$: " du cyanogène.

Tout le dispositif a été fixé sur une grille métallique recouverte d'une housse de nylon et l'on travaille continuellement sous une hotte pour éviter tout risque d'intoxication.

Pour des raisons de sécurité et pour éviter des retours de flamme, le cyanogène est envoyé seul dans le brûleur pilote. Le gaz pénètre dans ce dernier par deux tubulures diamétralement opposées.

III - DISPOSITIF d'OBSERVATION -

L'émission de la flamme a été analysée au moyen d'un spectrographe Couprie à optique de quartz d'ouverture f/20 donnant une dispersion de 11,5 Å/mm dans le domaine 3000-3500Å

et d'un spectrographe B II de la Société Générale d'Optique ouvert à f/4,7 dont la dispersion est de 48 Å/mm vers 5650 Å.

Un secteur tournant à échelon était monté devant la fente de l'instrument.

Les spectres ont été enregistrés soit sur plaque photographique Superpanchro-Lumière, soit sur plaques L_{11} et N_{11} Kodak et les temps d'exposition étaient compris entre 3 et 6 minutes suivant les cas.

CHAPITRE V -

INFLUENCE ET CHOIX DU SOLVANT

I-INTRODUCTION -

La chaleur de vaporisation de l'eau étant très élevée, 585 cal/g/° à 20°C, l'introduction de l'eau dans une flamme refroidit beaucoup celle-ci.

Une étude théorique a été faite par BAKER et VALLEE (25) pour la flamme cyanogène. Dans cette étude ils tiennent à la fois compte des calories nécessaires pour amener les produits à la température de la flamme et de la chaleur de dissociation de l'eau, et ils ont déduit une formule semi-empirique donnant la température de la flamme en fonction de la quantité d'eau introduite :

$$T = \frac{I}{I + 0{,}39 \log (I + 4x)} \; 4850°K$$

x : débit exprimé en molécule-gramme d'eau pour une molécule-gramme d'oxygène.

Nous voyons donc que l'introduction de l'eau dans la flamme dissipe une grande quantité d'énergie; aussi nous a-t-il paru intéressant de rechercher si un solvant autre que l'eau et dissipant moins d'énergie se révèlerait plus favorable; nous avons alors choisi l'acide acétique, car nous désirons un solvant organique ionisant, soluble dans l'eau, dont les chaleurs de vaporisation et de dissociation soient aussi basses que possible et dont la tension superficielle

soit faible, ce qui devrait assurer une meilleure pulvérisation de la solution. Nous verrons expérimentalement que l'émission des éléments est effectivement accrue en milieu acétique par rapport au milieu aqueux

Ceci peut s'expliquer en partie par l'augmentation de température de la flamme, mais J.B. ROBINSON (19) a proposé deux mécanismes différents pour les excitations en milieu aqueux et organique.:

Solution aqueuse	Solution organique
↓	↓
ion dans l'eau pulvérisée	Complexe organique dans le solvant organique
↓	↓
évaporation du résidu métallique hydraté	évaporation du solvant et combustion
↓	↓
déshydratation et réduction en atomes	l'additif brûle laissant les atomes
↓	↓
excitation et émission	excitation et émission

On pourrait imaginer que dans le cas du solvant organique et surtout pour des flammes très chaudes, l'évaporation du solvant est suivie d'une décomposition notable de celui-ci, puis de la combustion exothermique des produits de cette décomposition.

II-DONNEES THERMIQUES -

a - L'acide acétique porté au rouge ne subit pas de décomposition notable; mais à 1100°C il donne du méthane, de l'é-

thylène, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique.

Par exemple (26) en faisant passer 0,088 g. par seconde d'acide acétique dans un tube de platine chauffé à 1150°C, les gaz qui sortent ont la composition suivante :

CO_2	34,8
C_2H_4	5,6
CO	16,0
H_2	4,9
CH_4	38,7

La première réaction qui peut être mise en cause est la déshydratation en anhydride qui se produit facilement si le chauffage des vapeurs est brusque, ce qui est notre cas.

(1) $2\ CH_3\text{-}COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O + H_2O - 42$ kcal.

ensuite on peut imaginer des réactions de décomposition comme :

(2) $CH_3\text{-}COOH \longrightarrow CO_2 + CH_4$

(3) $2\ CH_3\text{-}COOH \longrightarrow C_2H_4 + 2\ CO + 2\ H_2O$

(4) $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$

(2) joue un rôle plus important que (3) car sa constante de vitesse est 4 fois plus grande que celle de (3).

Les constantes calorifiques de l'acide acétique sont :

Chaleur spécifique	0,468 cal/g/°
Chaleur de vaporisation	97,0 cal/g/
Chaleur spécifique à l'état gazeux	1,27 cal/g/°

Les produits de la combustion C_2H_4, C_2H_2, CO, CH_4, $(CH_3CO)_2O$ peuvent eux-mêmes brûler et fournir des calories.

En résumé, dans le cas d'un solvant organique on peut envisager deux processus différents, soit la combustion directe du solvant, soit la décomposition de celui-ci et la combustion des produits de décomposition.

b - Etudions maintenant le cas de l'eau.

L'eau introduite dans une flamme après vaporisation est dissociée en ses éléments. Cette dissociation est complète vers 4000°K et égale à 50% vers 3750°K alors qu'elle est nulle vers 2500°K. La dissociation est fortement endothermique

$$2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + O_2 - 114{,}2\ \text{kcal.}$$

Quant aux constantes calorifiques de l'eau, elles ont pour valeur :

Chaleur spécifique	1 cal/g/°
Chaleur de vaporisation	537 cal/g/
Chaleur spécifique à l'état gazeux	0,5 cal/g/°

c - En conclusion on peut dire que les chaleurs spécifique et de vaporisation sont pour l'acide acétique inférieures à celles de l'eau, que les décompositions sont moins endothermiques dans le premier cas et que l'on doit vraisemblablement prendre en considération des processus exothermiques de combustion dans le cas de l'acide acétique.

Il est très difficile de faire un bilan thermique exact, car l'on ne connaît pas les constantes d'équilibre des diverses transformations et réactions, mais les considérations précédentes nous ont paru suffisantes pour nous amener à utiliser comme solvant l'acide acétique et plus généralement des solvants organiques.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

1° - La figure 7 représente pour deux solutions de chlorure de calcium de même concentration, l'une dans l'eau et l'autre dans un mélange de 90% d'acide acétique et de 10% d'eau, la variation de la densité optique de la raie $\lambda = 4226,7$ Å du calcium en fonction du volume de solution introduit dans la flamme par minute. Le montage optique était stigmatique et l'observation a été faite à la limite supérieure du dard. Le graphique montre qu'en solution acétique la densité optique de la raie de résonance du calcium est supérieure de 0,3 à la densité obtenue en solution aqueuse; il montre également que dans les deux cas l'intensité maximale est obtenue pour un taux d'introduction de la solution de 0,6 cm^3/mn.

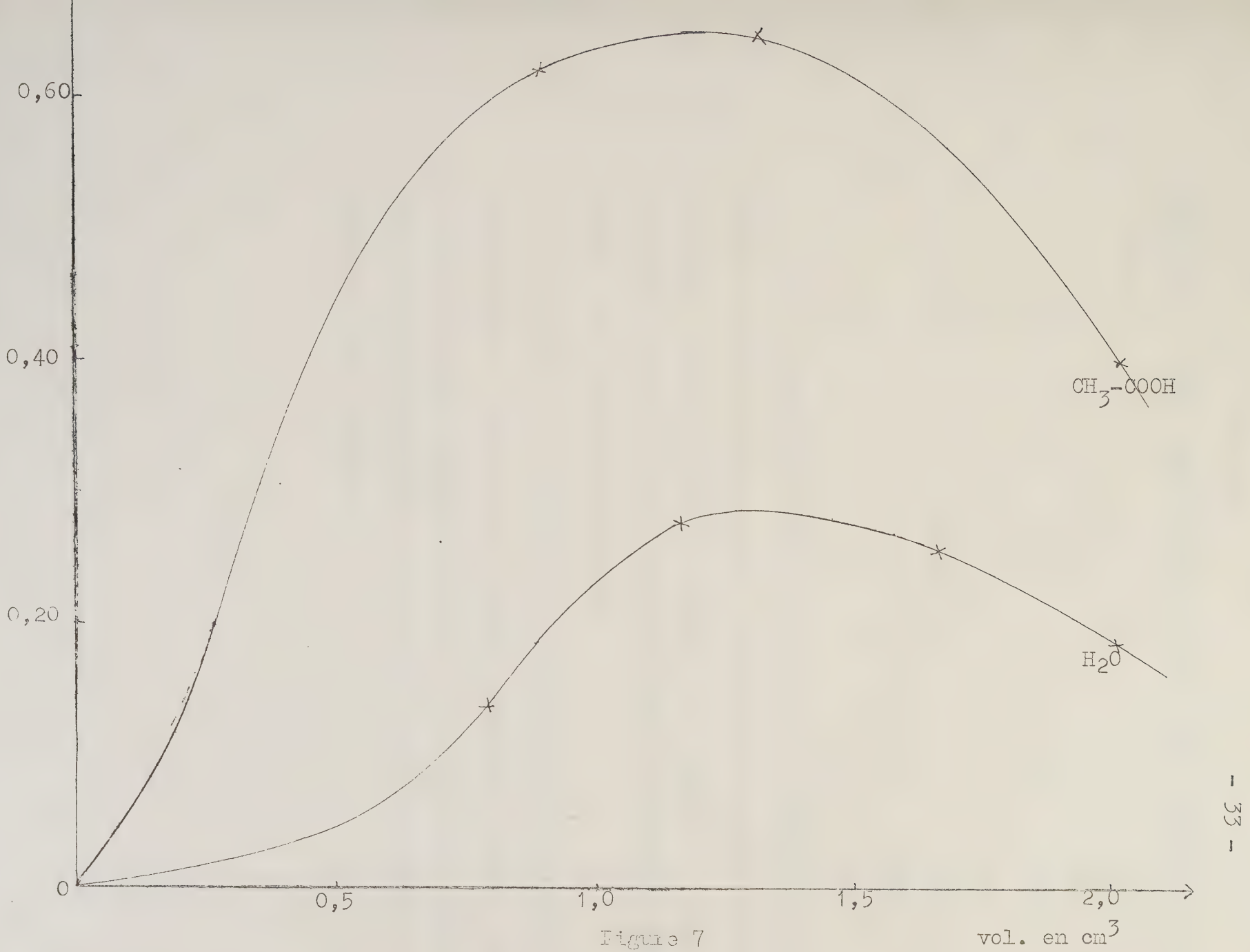


Figure 7

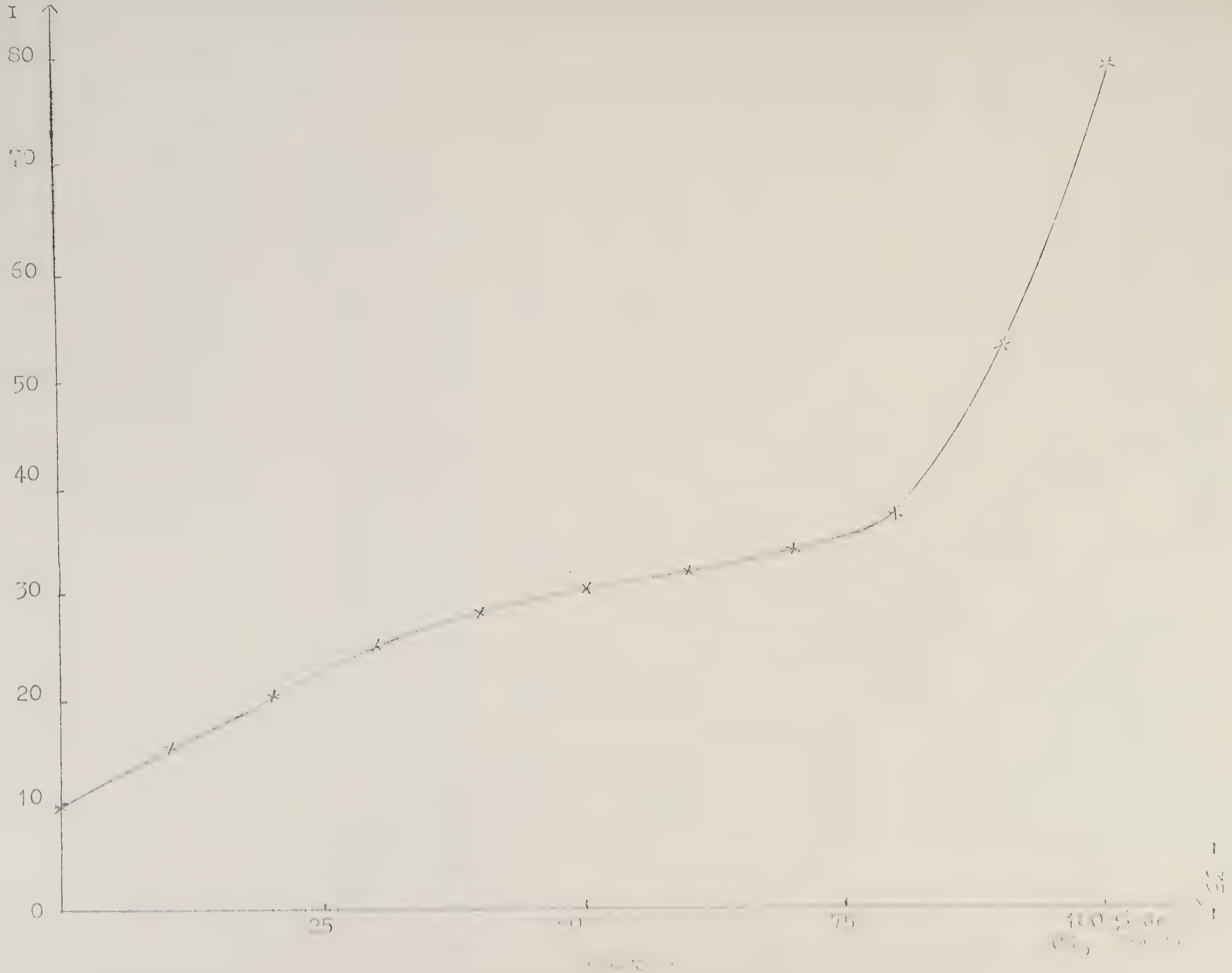

I
80
70
60
50
40
30
20
10
0
25
75

Tableau 3

Concentration en acide acétique	Intensité mesurée
0	10
10	15
20	20
30	25
40	28
50	30
60	32
70	34
80	37
90	53
100	79

En conclusion, on peut dire que les résultats expérimentaux confirment l'accroissement que l'on pouvait espérer théoriquement en remplaçant l'eau par un solvant organique.

CHAPITRE VI -

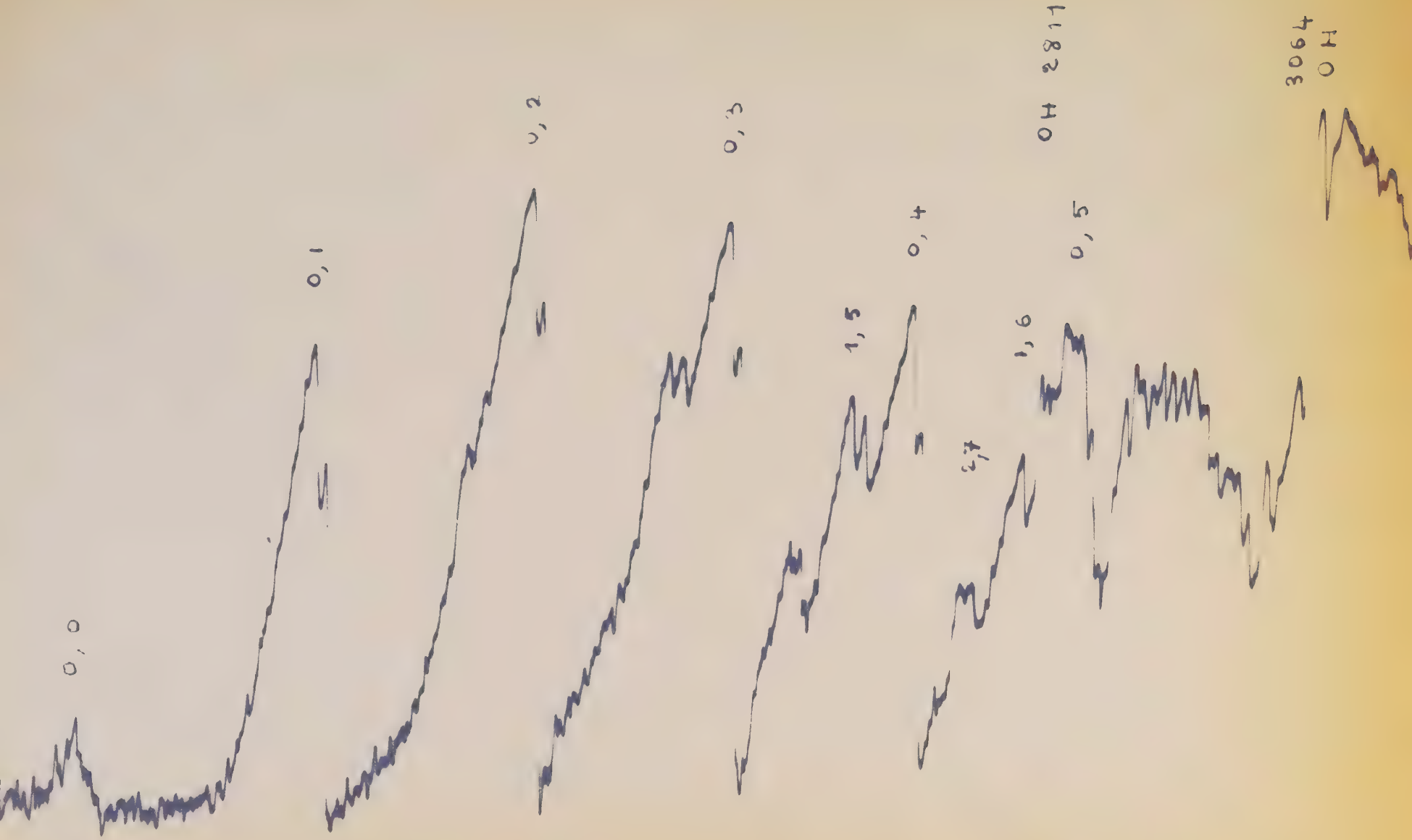
SPECTRE DE LA FLAMME

PANNETIER (15) a analysé le spectre de la flamme cyanogène-oxygène et il a montré qu'il se composait uniquement des bandes de Swan de la molécule de C_2 et du système violet de CN. Dans les expériences de PANNETIER les gaz avaient été purifiés avec le plus grand soin; ce n'était pas le cas pour les gaz dont nous nous servions, aussi avons-nous examiné le spectre dans nos conditions d'emploi.

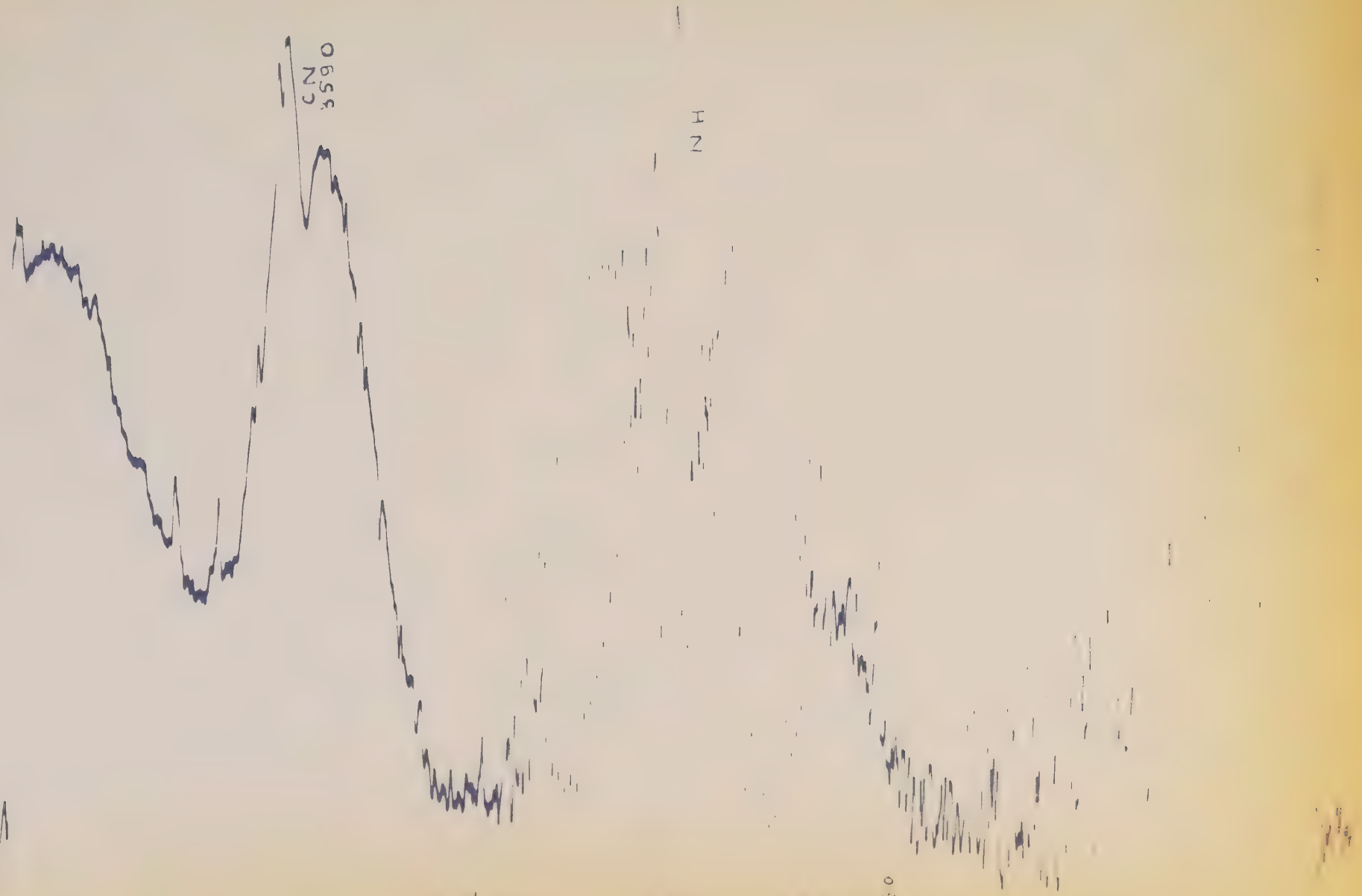
Nous avons comparé l'émission de la flamme sèche à celle d'une flamme humide et d'une flamme chargée d'acide acétique. Pour ces deux dernières le liquide était introduit dans le brûleur dans les mêmes conditions que la solution à doser.

Le système violet de CN($^2\Pi - {}^3\Sigma$) est très intense dans le dard de la flamme sèche, mais il l'est moins dans le cône extérieur; quant aux bandes de Swan elles n'apparaissent pas sur les spectrogrammes enregistrés avec un temps d'exposition de 4 mn. En revanche, on observe toujours la bande λ = 3064 Å de OH avec une faible intensité et dans le dard seulement, le système γ de NO ainsi que les bandes (0,0) et (1,1) du système $^3\Sigma - {}^3\Pi$ de NH et celles du système rouge de CN, ces deux dernières sont toujours très faibles.

Figure 9

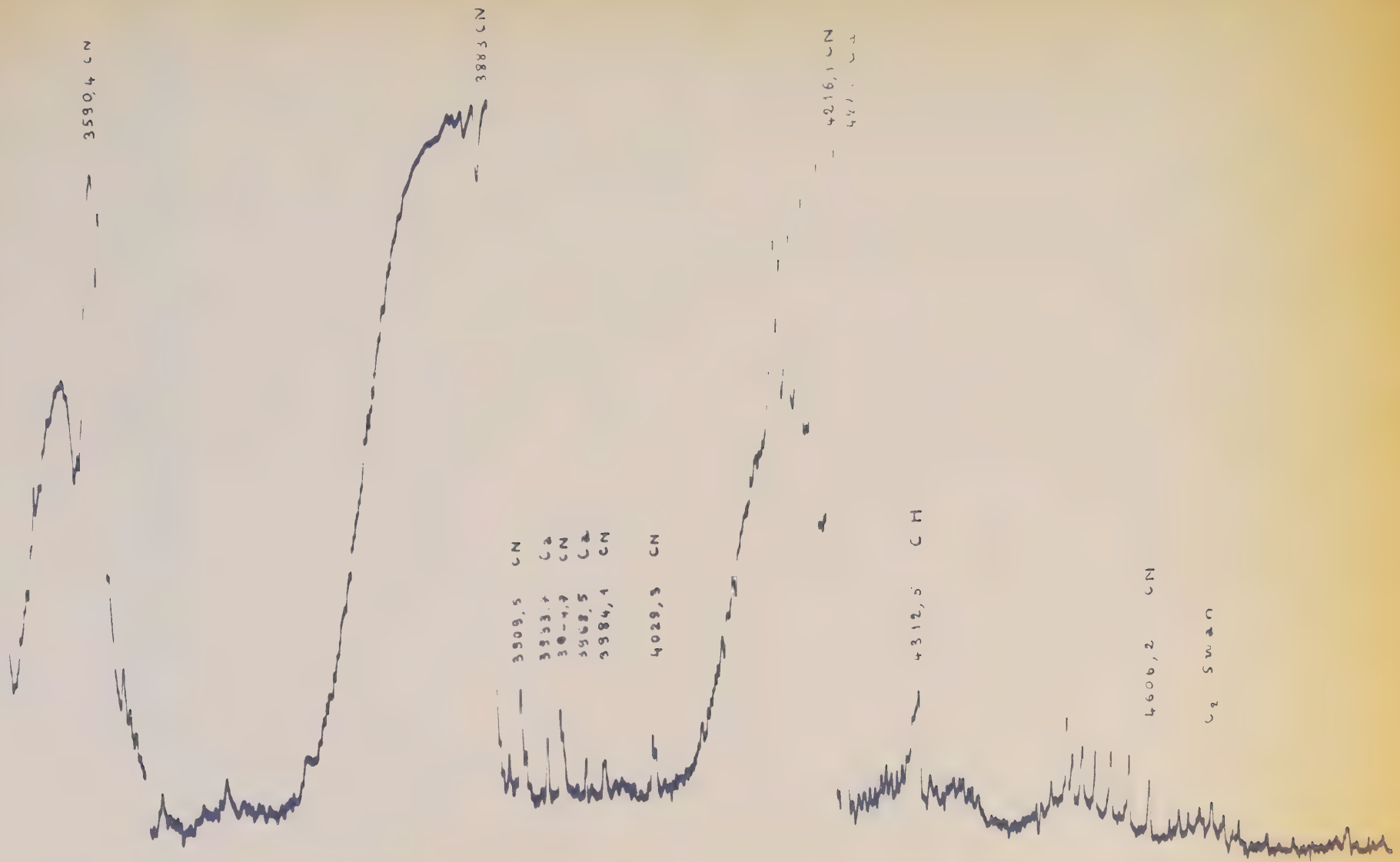


Région 2200 - 3100 Å
Système γ de NO



Région 3000 - 3800 Å

Figure 10



RÉGION 3500-4700 Å

Figure 11

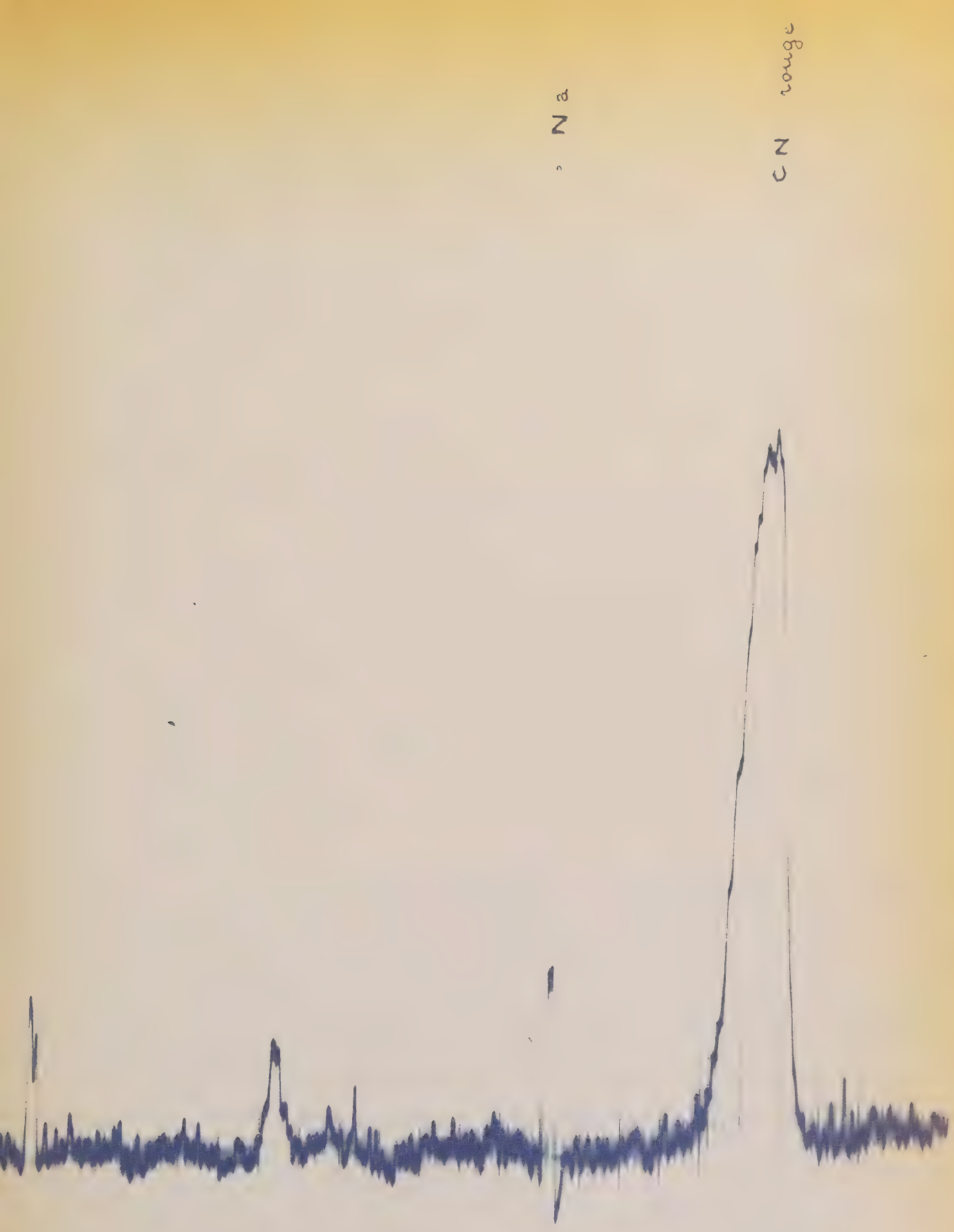


Figure 12

CN rouge

Le tableau 4 permet de comparer qualitativement les intensités respectives des systèmes de bandes observées dans le spectre des trois flammes étudiées. Les spectres des flammes humide et acétique sont peu différents; toutefois, pour cette dernière les intensités des bandes de NH et de CN sont dans le cône extérieur un peu plus fortes que pour la flamme humide et on observe d'autre part dans le dard la bande α de NH_2.

Cette étude préliminaire a montré que les bandes émises par les radicaux libres présents dans la flamme ne doivent pas être beaucoup plus gênantes lorsqu'on emploie une solution acétique plutôt qu'une solution aqueuse. Aussi en tenant compte de l'amélioration de la sensibilité constatée sur la raie de résonance du calcium, avons-nous choisi généralement la solution acétique dans nos recherches ultérieures.

Les courbes de la figure 13 représentent la variation relative de la densité optique de la raie λ = 4226,7 Å du calcium et celle de la bande λ = 3883 Å de CN en fonction de la distance comptée à partir de l'orifice du brûleur. Ces courbes se rapportent à une solution aqueuse.

Nous avons ensuite préparé une solution acétique de différentes terres rares :

Eu : 430 mg par litre
Y : 370 " " "
Yb : 546 " " "

TABLEAU 4

Système de bandes	Flamme sèche		Flamme humide		Flamme chargée d'acide acétique	
	Cône int.	Cône ext.	Cône int.	Cône ext.	Cône int.	Cône ext.
CN violet ($v'-v''=2,1,0,-1,-2$)	Très int.	Moy.	Très int.	Moy.	Très int.	Moy.
CN rouge ($v'-v''=3$)	Très faible	0	Assez faib.	0	Faible	0
C_2 Swan ($v'-v''=0$)	0	0	Extrêmement faible	0	0	0
NH $3\pi - 3\Sigma$ (0,0;1,1)	Très faible	0	Int.	Faible	Int.	Int.
CH $2\Delta - 2\pi$ (0,0)	0	0	Faible	0	Moy.	Faible
OH (0,0;1,0)	Faible	Faible	Int.	Int.	Int.	Int.
NO γ ($v'-v''$ de 0 à 5)	Moy.	0	Moy.	0	Moy.	0
NH_2 α	0	0	0	0	Assez faible	0

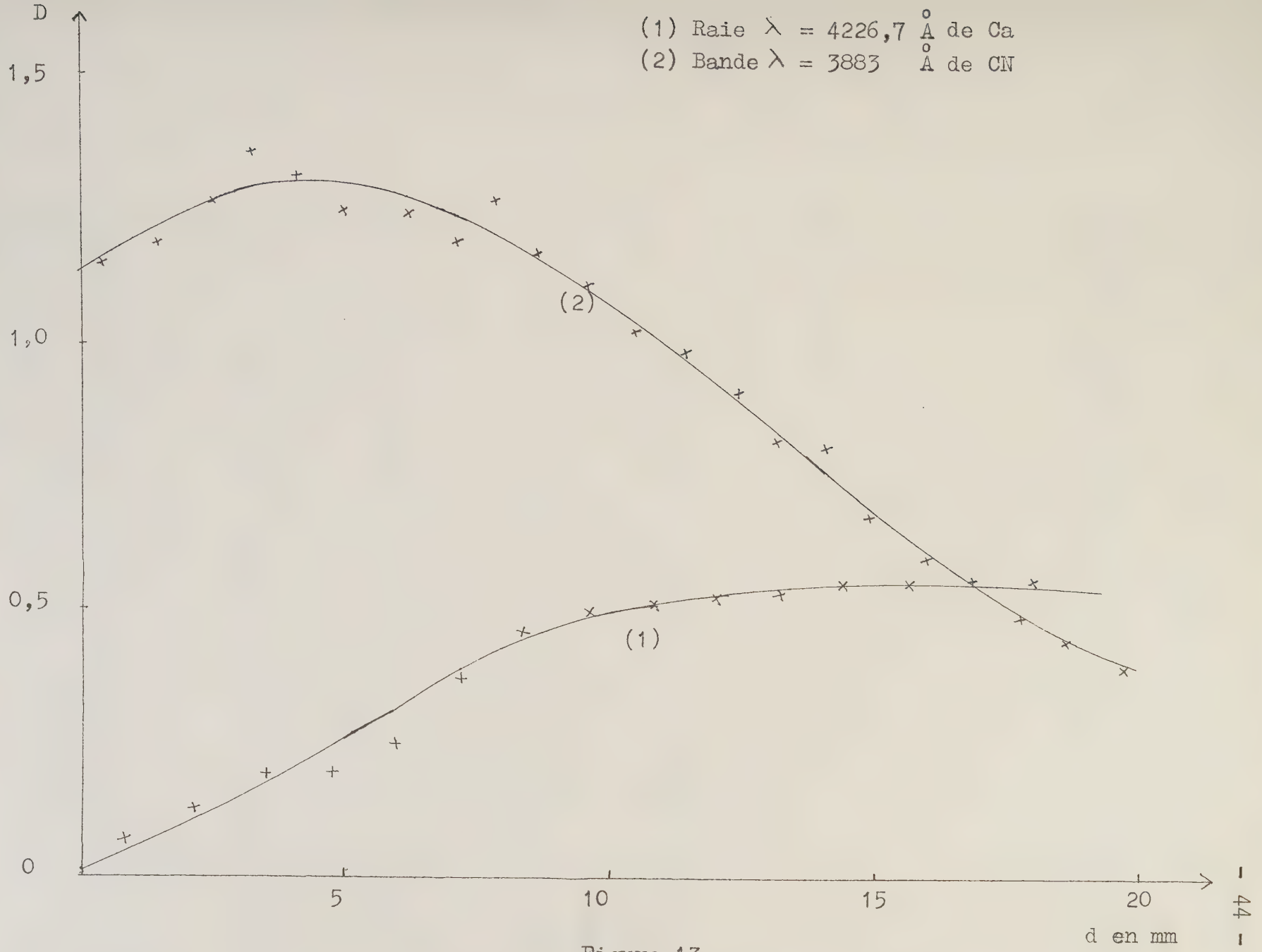

D
1,5
1,0
0,5
0
(1) Raie λ = 4226,7 Å de Ca
(2) Bande λ = 3883 Å de CN
(2)
(1)
5
10
15
20
d en mm

Figure 13

Gd : 500 mg par litre
La : 440 " " "

puis nous avons étudié en fonction de la distance la répartition de la densité optique des bandes suivantes : (fig.14)

CH : 4312,5 Å
LaO : 4448 "
YO : 5972 "
GdO : 4615,6 "
CN : 4606 "

et des raies :

Eu : 4594 Å
Yb : 3988 Å

Nous voyons que les conditions d'excitation varient avec la hauteur de la flamme, cette variation semble être liée directement au gradient de température, le maximum d'excitation se trouvant sensiblement au sommet du cône. Les courbes des différentes terres rares étudiées ont des allures voisines dans les différents cas. Les radicaux propres de la flamme émettent surtout dans le dard, il semble donc que la région de la flamme la plus favorable pour les mesures spectrophotométriques soit située de 10 à 20 mm au-dessus du brûleur; cette région semble correspondre à la zone interconale.

Les gaz dans la première couche du dard sont préchauffés par conduction thermique jusqu'à la température d'inflammation, puis la réaction a lieu avec émission de lumière

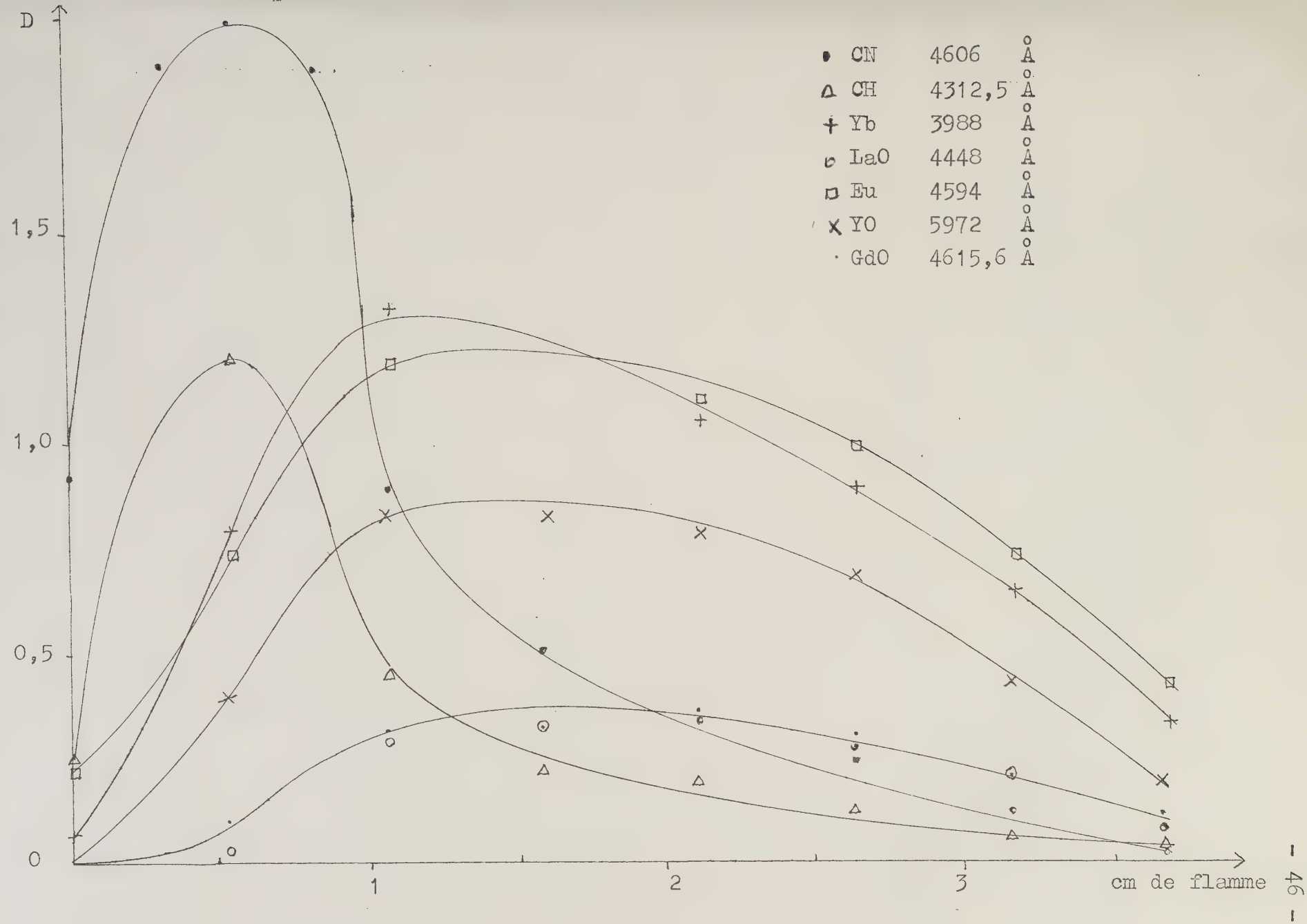

D
1,5
1,0
0,5
0
1
2
3
cm de flamme
CN 4606 Å
CH 4312,5 Å
Yb 3988 Å
LaO 4448 Å
Eu 4594 Å
YO 5972 Å
GdO 4615,6 Å

Figure 14

(spectre des radicaux CN, CH, ...). Enfin CO et NH_2 se concentrent dans une zone interconale de haute température, le maximum étant proche du sommet du dard, c'est dans cette région comprise entre 10 et 20 mm que l'excitation des éléments est sensiblement constante. Ensuite, l'oxyde de carbone brûle par diffusion avec l'oxygène de l'air, la température s'abaisse et il en est de même de l'excitation des éléments introduits.

CHAPITRE VII -

DOSAGE DE QUELQUES ELEMENTS DES TERRES RARES (35)

I - INTRODUCTION -

Les éléments courants ont déjà été étudiés dans cette flamme (18). On observe facilement des raies dont le potentiel d'excitation est de l'ordre de 4 eV. Nous avons par exemple, dans le cas du fer, noté entre autres les raies :

3840,9	à	4,22 eV
3834,2		4,19
3825,9		4,15
3820,4		4,10
3763,8		4,28
3758,2		4,25
3734,8		4,17

Nos recherches quantitatives ont porté sur certains éléments des terres rares, la flamme cyanogène-oxygène n'ayant jusqu'ici jamais fait l'objet d'application spectrochimique pour ces éléments.

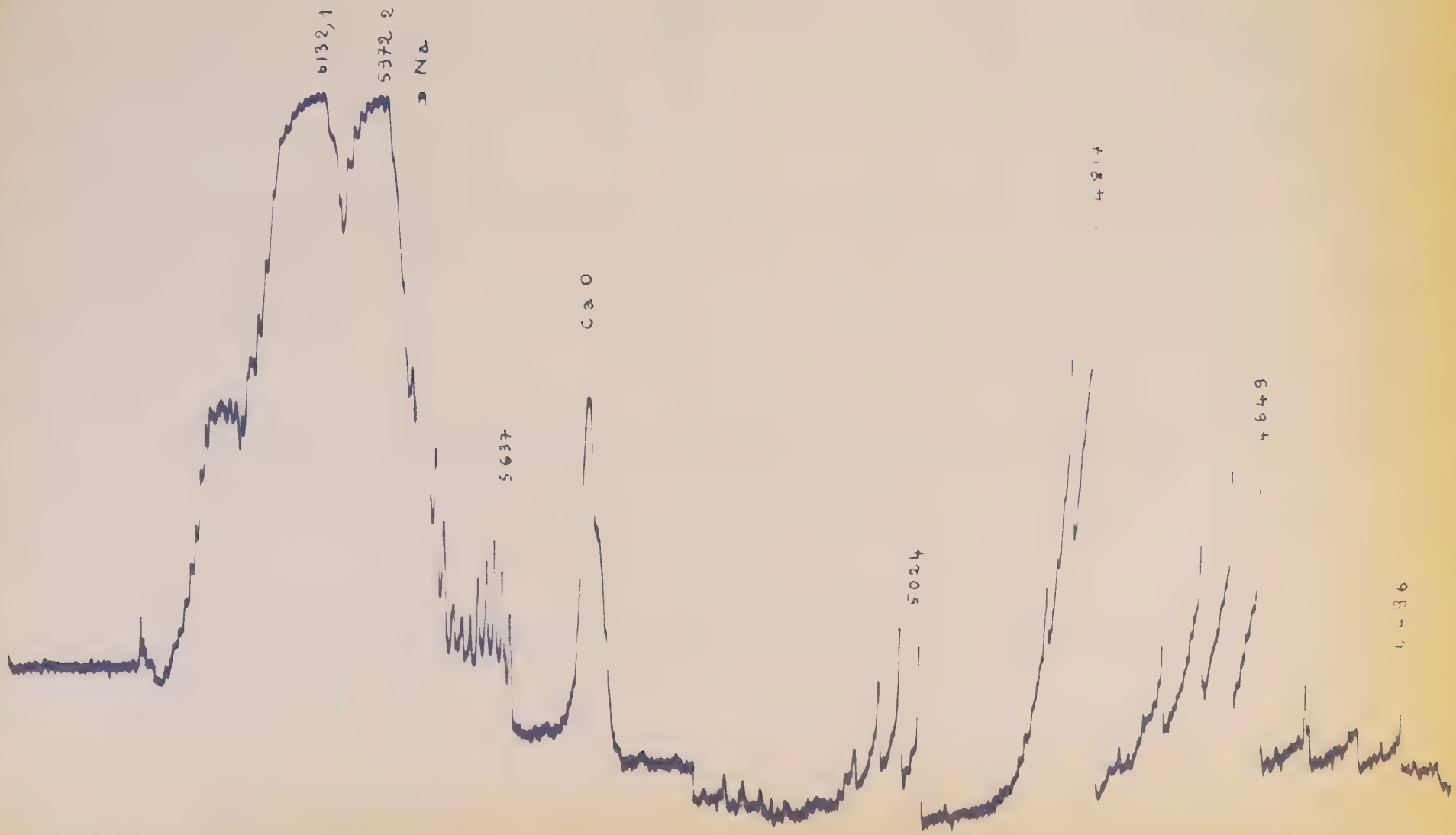
Les limites de détection des terres rares dans les flammes oxyacétylénique et oxhydrique ont été données respectivement par PINTA et par GILBERT (27, 28). Nous n'avons pas cherché à comparer dans notre travail la sensibilité des dosages de la flamme cyanogène-oxygène à celle des autres flammes, car cette sensibilité dépend des techniques d'enregistrement, nous avons voulu plutôt examiner dans quelles conditions peut être effectué le dosage de ces éléments au moyen de la flamme cyanogène-oxygène.

II - DOSAGE DE L'YTTRIUM -

Les solutions analysées ont été obtenues par dissolution du chlorure d'yttrium dans l'acide acétique pur.

Suivant la classification donnée par JOHNSON et JOHNSON (29, 30) le spectre de l'oxyde YO est constitué du système $A^2\pi - X^2\Sigma$ situé dans l'orangé et le rouge et du système bleu-vert $B^2\Sigma - X^2\Sigma$. Ils sont tous deux excités dans la flamme cyanogène-oxygène, mais le premier qui est le plus intense a été seul utilisé pour les mesures. On a choisi les arêtes Q des bandes (0,0), λ = 5972,17 Å, (1,1) λ = 5987,72Å (2,2), λ = 6003,63 Å du premier sous-système $A^2\pi - X^2\Sigma$ et l'arête Q de la bande (0,0) λ = 6132,12 Å du deuxième sous-système, car elles sont bien définies (fig. 15).

La présence d'une solution acétique dans la flamme modifie l'émission propre de celle-ci; ainsi les bandes rouges de CN deviennent plus intenses et le système α de NH_2 est très nettement visible dans le dard. Les mesures se font néanmoins sans difficulté aux concentrations indiquées. Les mesures ont été faites plusieurs fois et les résultats sont résumés dans le tableau 5 :



spectre de l'oxyde d'yttrium.
Figure 15

Tableau 5

C / λ	5972,17	5987,72	6003,63	6132,13
ppm.				
961	1,58	1,56	1,42	1,76
"	1,43	1,42	1,26	1,52
"	1,40	1,40	1,24	1,50
"	1,75	1,73	1,48	1,85
"	1,45	1,42	1,28	1,55
"	1,58	1,55	1,40	1,65
Moyenne	1,532	1,513	1,347	1,638
320	1,20	1,17	1,00	1,30
"	1,18	1,14	0,99	1,30
"	1,25	1,25	1,10	1,40
"	1,29	1,28	1,14	1,42
"	1,45	1,42	1,28	1,52
"	1,45	1,42	1,26	1,47
"	1,45	1,43	1,30	1,53
Moyenne	1,324	1,302	1,154	1,420
96	0,88	0,86	0,692	1,08
"	0,885	0,855	0,69	1,05
"	0,86	0,825	0,665	1,01
"	0,87	0,87	0,705	1,03
"	0,86	0,84	0,67	1,01
Moyenne	0,871	0,838	0,684	1,036
32	0,565	0,55	0,415	0,75
"	0,57	0,54	0,43	0,73
"	0,455	0,45	0,31	0,625
"	0,515	0,50	0,36	0,68
Moyenne	0,526	0,510	0,379	0,680
10	0,20	0,06	"	1,00

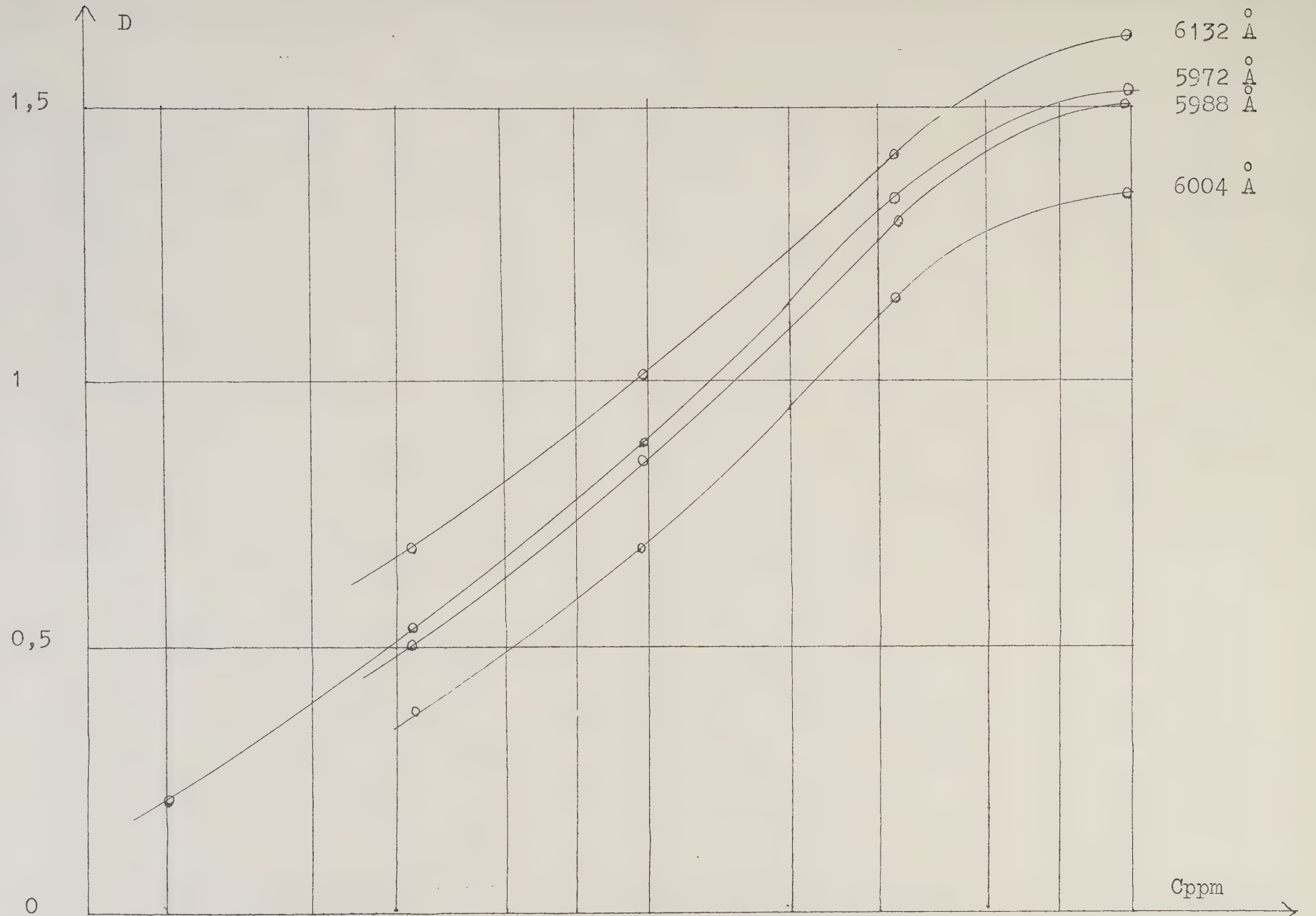


Figure 16

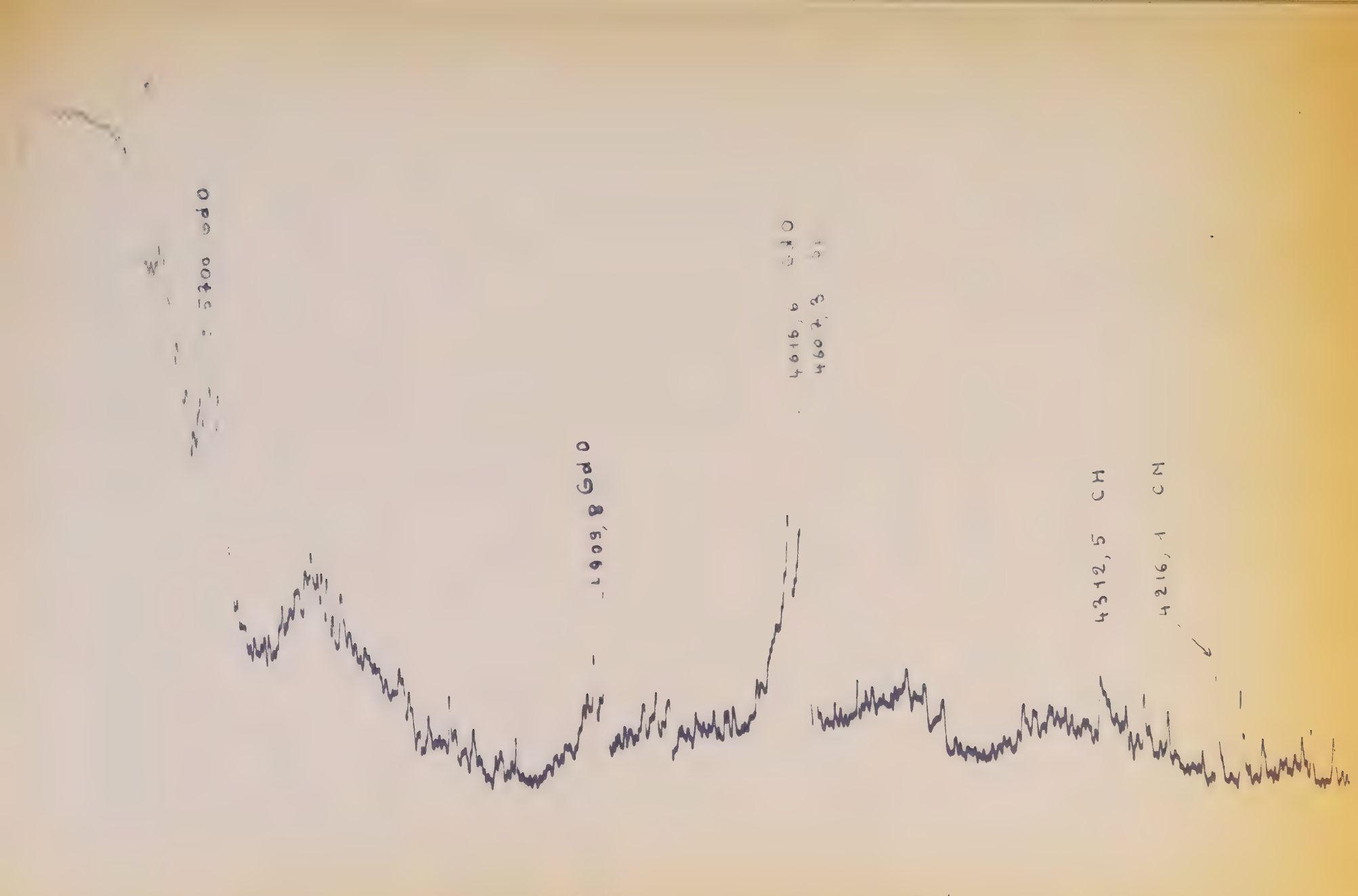
On a reproduit sur la figure 16 les courbes représentant la variation de la densité optique des arêtes des 4 bandes utilisées en fonction du logarithme de la concentration. Les courbes sont sensiblement rectilignes entre les limites de concentration de 10 à 400 ppm, au-delà l'autoabsorption se manifeste d'une façon très marquée.

La précision est de l'ordre de 8 à 10% pour les concentrations inférieures à 100 ppm et seulement de 20 % environ pour les concentrations de l'ordre de 300 ppm. La cause principale des fluctuations observées semble être l'irrégularité des conditions d'introduction de la solution dans la flamme, plutôt que l'instabilité de cette dernière. L'emploi d'un étalon interne lorsque cela est possible doit donc améliorer notablement la précision.

III - DOSAGE DU GADOLINIUM -

Les solutions sont préparées en dissolvant le nitrate de gadolinium dans l'acide acétique pur.

Le spectre de la molécule GdO comprend, d'après PICCARDI (31) dix systèmes de bandes dont huit dans le domaine spectral 5600-6500 Å et deux entre 4450 et 5134 Å. Bien que les bandes les plus intenses appartiennent au premier groupe, nous avons choisi pour effectuer le dosage, la bande (0,0) de l'un des deux derniers systèmes. Cette bande de longueur d'onde $\lambda = 4615,6$ Å est la plus forte dans cette région du spectre, (fig.17).



spectre de l'oxyde de Gadolinium

Figure 17

On a pu appliquer la méthode de l'étalon interne; la bande $\lambda = 4615,6$ Å était comparée à la raie $\lambda = 4607,3$ du strontium. La concentration de ce dernier élément dans les solutions étudiées avait été prise égale à 5 ppm. Le tableau 6 rassemble les valeurs numériques trouvées pour ΔS et les écarts moyens sur les valeurs de ΔS et de la concentration.

Tableau 6

C	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$\Delta S - \overline{\Delta S}$	$\Delta C\%$
1605	$+116, 152, 144, 116, 136.10^{-3}$	$+130.10^{-3}$	14.10^{-3}	2,7
1008	$+ 16.10^{-3}$	$+ 16.10^{-3}$		
745	$- 48, 48.10^{-3}$	$- 48.10^{-3}$		
537	$-132, 132, 132, 96, 114.10^{-3}$	-120.10^{-3}	16.10^{-3}	3,1
482	$-120, 136.10^{-3}$	-128.10^{-3}		
214	$-240, 272, 260, 280.10^{-3}$	-260.10^{-3}	13.10^{-3}	2,5

Ces résultats montrent que la précision de la mesure est meilleure que dans le dosage par la méthode directe effectuée sur l'yttrium.

La relation $\Delta S = f (\log C)$ est linéaire entre 200 et 2000 ppm. comme le montre la figure 18; aucune autoabsorption ne se manifeste donc dans ces limites de concentration.

IV - DOSAGE DE L'EUROPIUM -

La solution est préparée comme dans le cas précédent et l'on utilise ici encore le strontium comme étalon interne

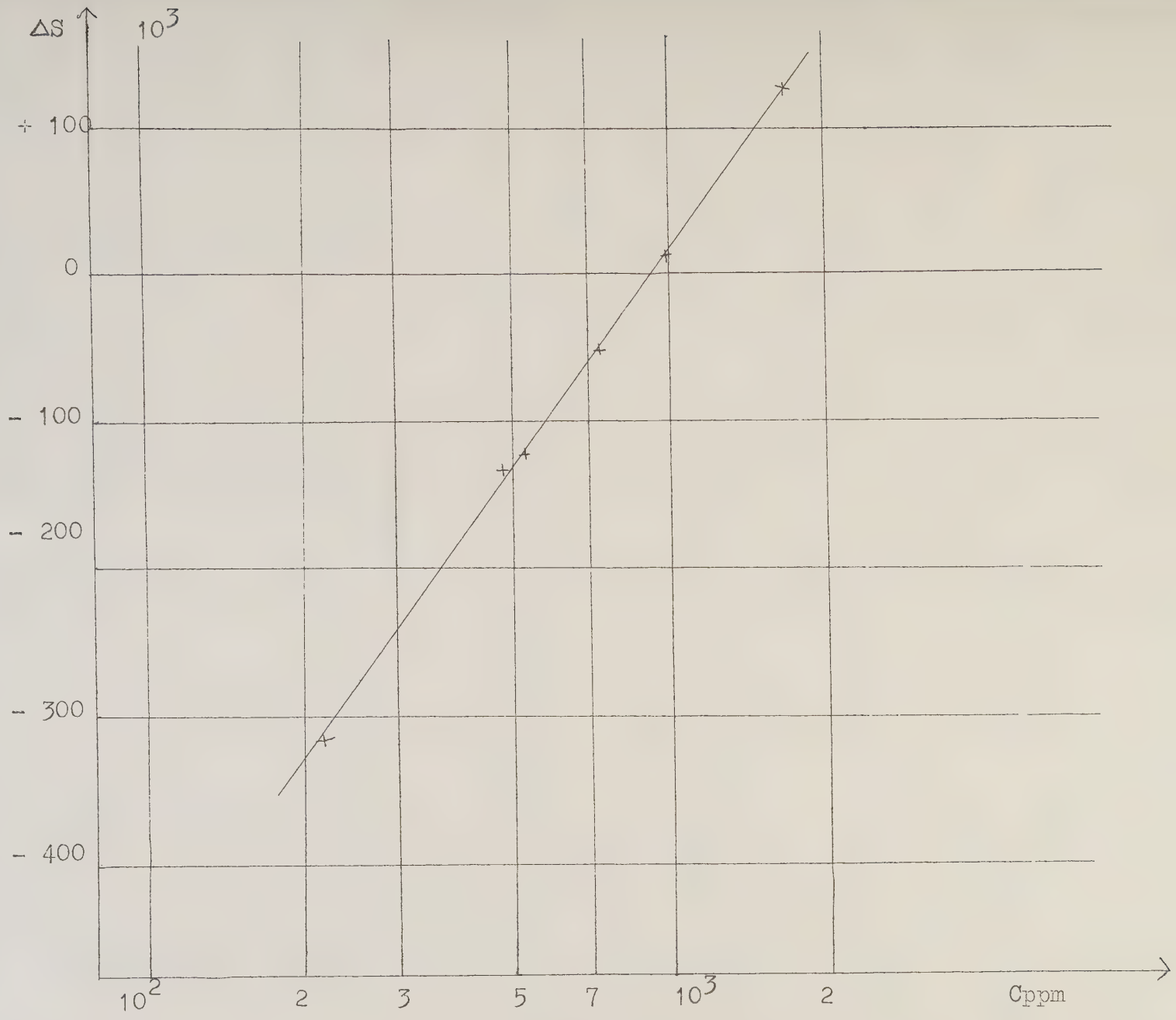


Figure 18

Le spectre comprend les bandes de EuO, dont les plus intenses sont situées dans le domaine 5900-7000 Å ainsi que certaines raies de l'europium (32). Parmi ces dernières, les principales sont les suivantes : λ = 4129,7 Å, 4205,0 Å, 4594,1 Å, 4627,3 Å, et 4661,9 Å (figure 19).

On a choisi pour l'analyse la raie λ = 4594,1 Å dont la longueur d'onde est très voisine de la raie étalon λ = 4607,3 Å du strontium et dont le potentiel d'excitation ne diffère que très peu de celui de cette dernière raie (2,70 eV au lieu de 2,69 eV).

Les résultats sont résumés dans les tableaux 7 et 8 et représentés par les figures 20 et 21. La première fait apparaître l'influence de l'autoabsorption pour les concentrations supérieures à 700 ppm.

Dans les mesures du tableau 7, le temps de pose est de 6 minutes et la concentration de strontium de 120 ppm.

Tableau 7

Cppm	ΔS	$\overline{\Delta S}$
841	192,208 10^{-3}	200.10^{-3}
623	288,264 "	276 "
467	520,520 "	520 "
312	776,752 "	764 "
234	904,920 "	912 "

La précision est de l'ordre de 2 à 3 % dans ce domaine Dans le tableau 8 les concentrations en europium sont infé-

Europium : Figure 19

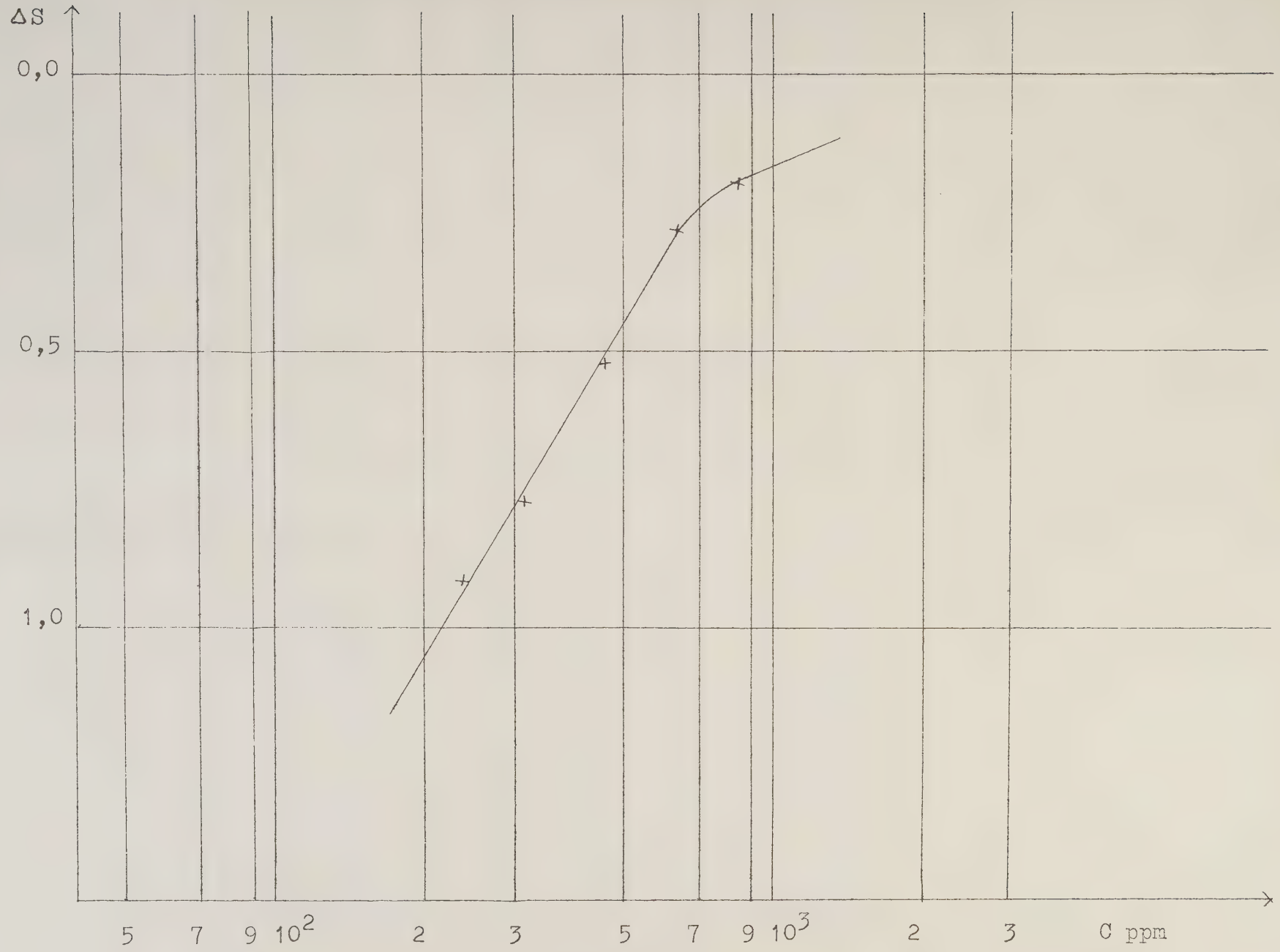


Figure 20

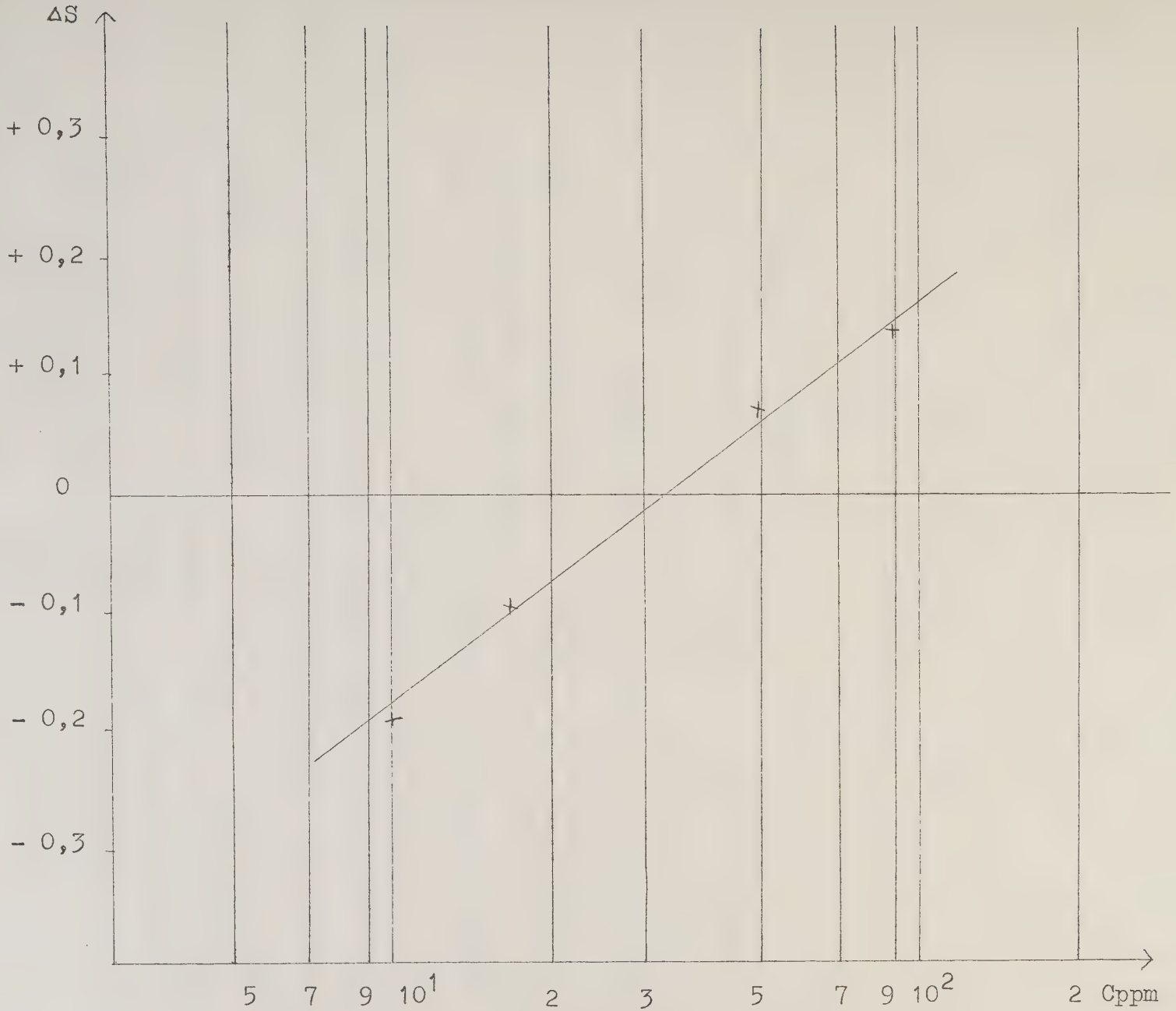


Figure 21

rieures à 100 ppm et la concentration en strontium est de 12 ppm. Les temps de pose sont de 10 minutes.

Tableau 8

Cppm	ΔS	$\overline{\Delta S}$
89,5	$+ 136,128.10^{-3}$	$+ 132.10^{-3}$
49,2	$+ 64, 88.10^{-3}$	+ 76 "
16,8	$- 96.10^{-3}$	- 96 "
10,0	$- 184,200.10^{-3}$	- 192. "

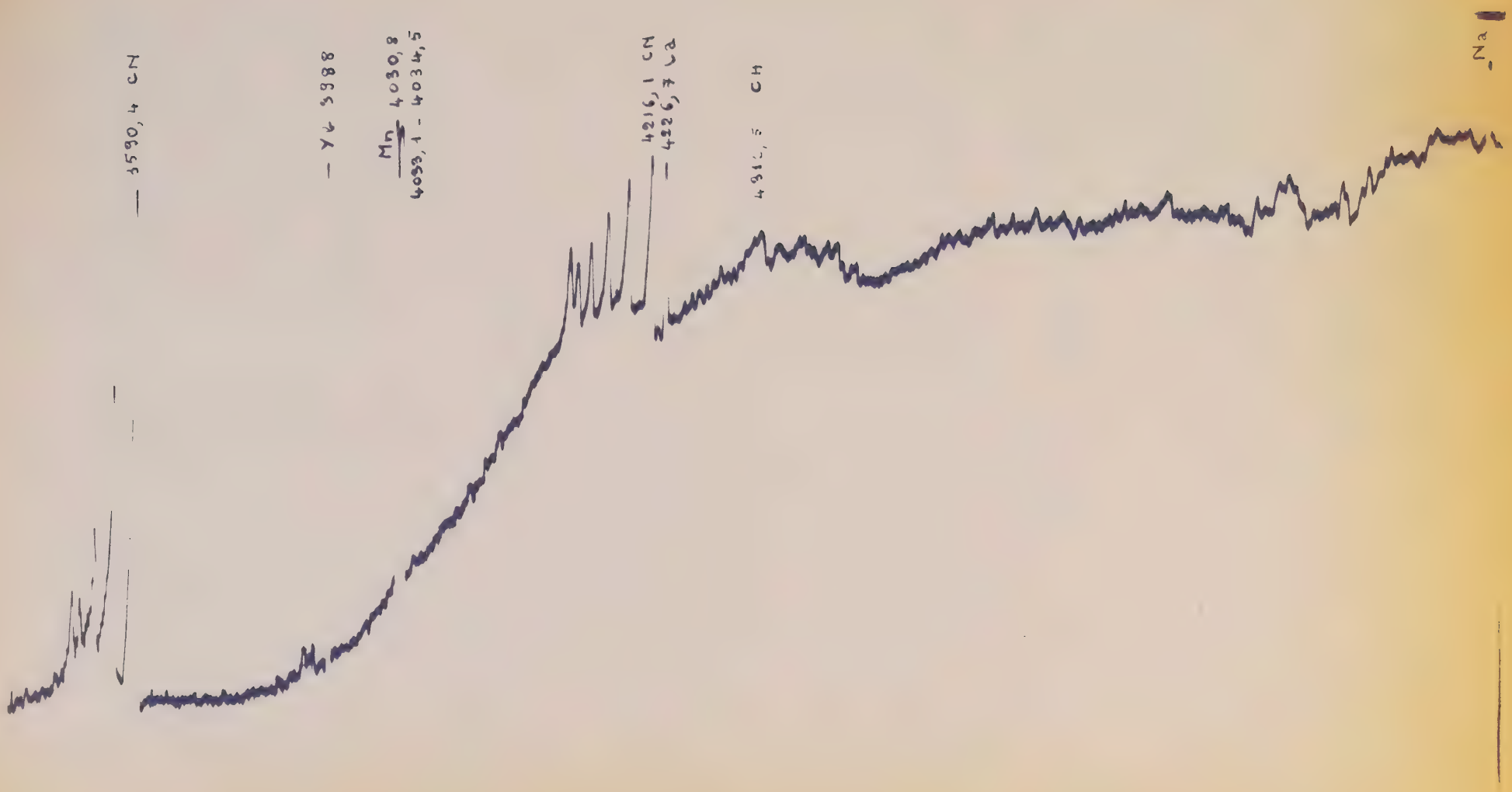
La précision est de l'ordre de 5 %.

V - DOSAGE DE L'YTTERBIUM -

On a préparé à partir de l'oxyde Yb_2O_3, le nitrate d'ytterbium qui a été ensuite mis en solution acétique.

Dans le domaine spectral 3900-6500 Å, on observe les bandes de l'oxyde YbO qui sont réparties entre 4700 et 5900 Å, ainsi que deux raies d'arc de l'ytterbium, la raie de résonance λ = 3988 Å, dont le potentiel d'excitation est de 3,08 eV, et la raie λ = 5556 Å (33) (fig. 22).

Comme cette dernière est superposée aux bandes de l'oxyde on a préféré effectuer les mesures sur la première et l'on a choisi comme étalon interne la raie λ = 4030,8 Å du manganèse qui se trouve dans la même région spectrale et dont le potentiel d'excitation a pour valeur 3,10 eV. La concentration du manganèse a été prise égale à 168 ppm. Les



Ytterbium. : Figure 22

résultats sont résumés dans le tableau 9

Tableau 9

C	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \overline{\Delta S}}$	ΔC %
1632	256,248,244,236,236.10^{-3}	244.10^{-3}	6,4.10^{-3}	2,0
816	372,380,372,372,372.10^{-3}	373 "	2,4 "	0,8
408	432,448.10^{-3}	440 "	x	x
204	1000,1000,1048,984,928.10^{-3}	992 "	28,0 "	3,0
102	1792, 1792.10^{-3}	1792 "	x	x

La valeur moyenne des résultats a été utilisée pour construire la courbe de la figure 23. On voit sur ce graphique que l'auto-absorption se manifeste de façon très marquée dès la concentration de 300 ppm.

Une deuxième série de mesures a été faite avec une concentration de manganèse égale à 123 ppm. et des concentrations d'ytterbium variant de 69 à 491 ppm. Les résultats sont résumés dans le tableau 10 et la figure 24.

Tableau 10

C	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \overline{\Delta S}}$	ΔC%
491	400, 392, 296 10^{-3}	362.10^{-3}	48.10^{-3}	x
287	496, 512, 512, 440 "	490 "	22 "	x
202	592, 520, 552, 552, 544, 592 "	558 "	22 "	4,0
172	672, 648, 624 "	648 "	16 "	2,9
101	944, 929, 968 "	947 "	14 "	2,5
69	1128,1176, 1176,1120,1120,1184 "	1150 "	28 "	5,0

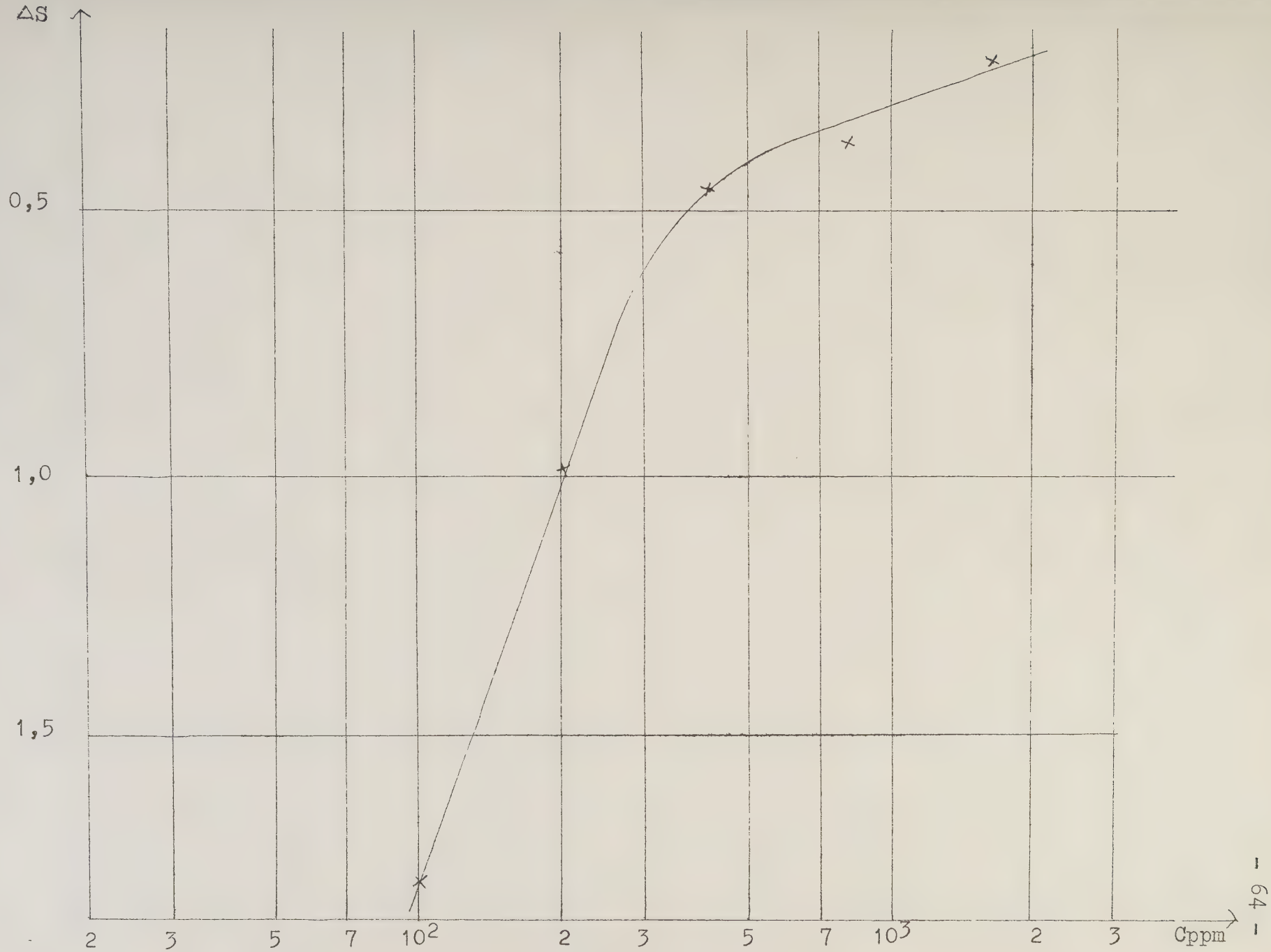


Figure 23

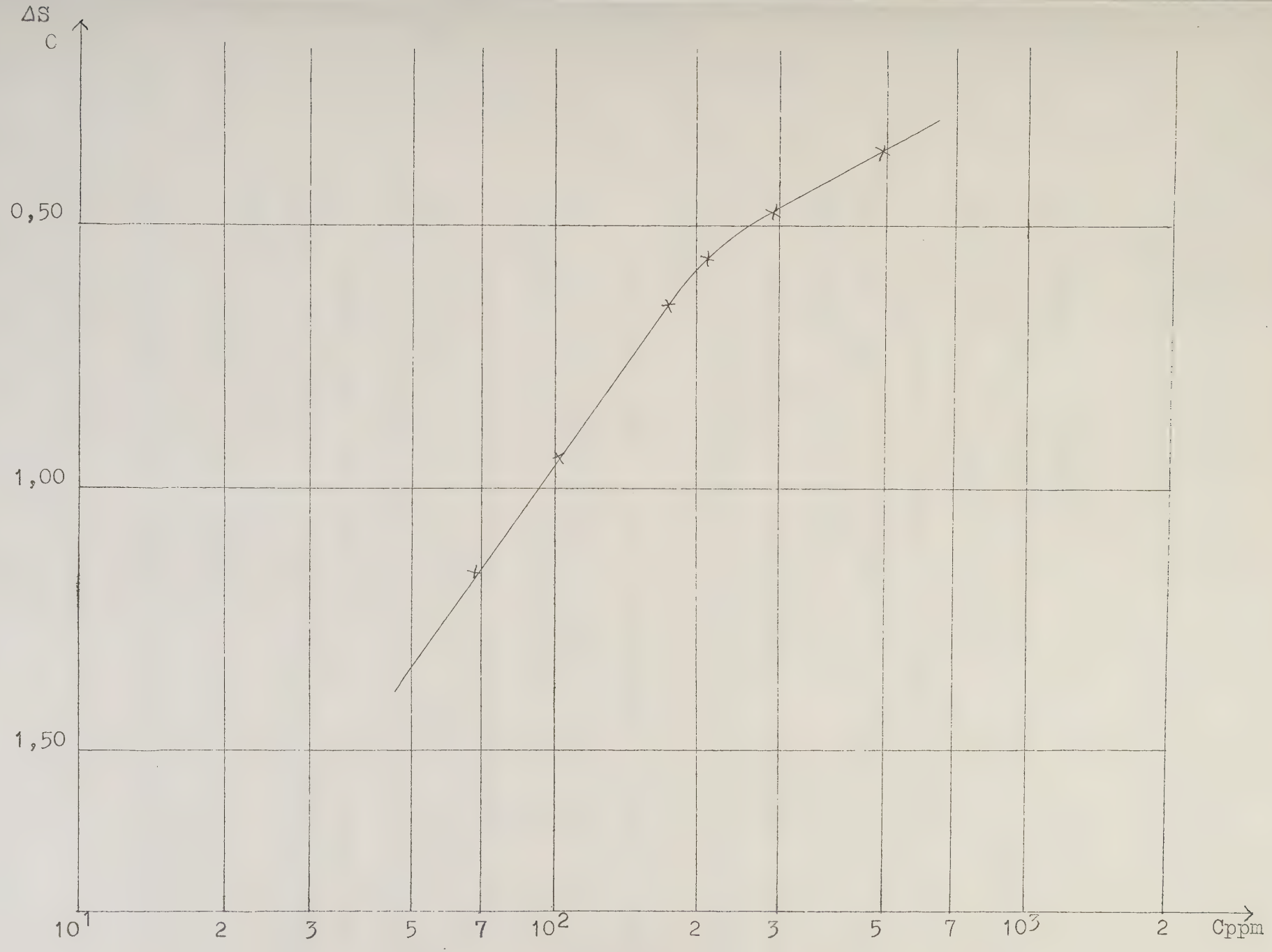


Figure 24

L'autoabsorption se manifeste pour la même valeur de la concentration que pour les premières expériences.

VI - DOSAGE DU LANTHANE -

Le lanthane émet dans la flamme cyanogène-oxygène un spectre formé uniquement de bandes (fig. 25).

Cette émission semble avoir lieu plus haut dans le panache comme dans le cas du gadolinium, contrairement aux autres terres rares étudiées jusqu'ici (34).

Nous avons tout d'abord utilisé une méthode directe en mesurant l'intensité de la bande $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ de LaO située à 5602,4 Å.

Cette méthode est très peu précise et très peu utilisable. Pour des concentrations comprises entre 200 et 1500 ppm, la précision était de l'ordre de 20 %.

Par la suite, nous avons employé la méthode de l'étalon interne en choisissant la raie λ = 5535 Å du baryum. La concentration en élément Ba était de 80 ppm et les temps de pose de 5 minutes avec une fente de largeur 7/100 de mm. Les résultats sont alors meilleurs mais la précision ne peut cependant être regardée comme excellente.

Le tableau 11 rassemble les résultats obtenus avec une solution de nitrate de lanthane dans l'acide acétique.

Spectre de l'oxyde de lanthane

Figure : 25

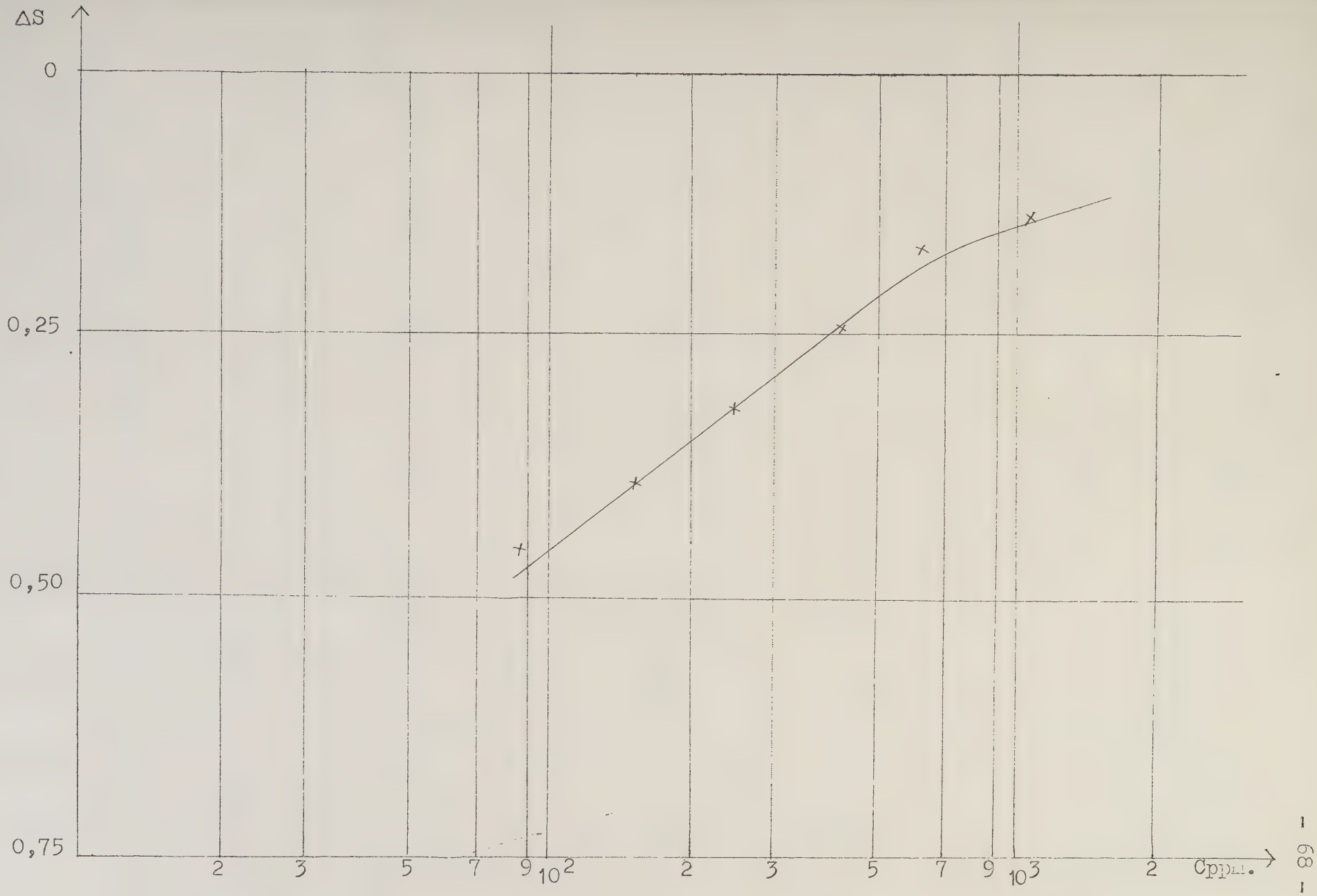


Figure 26

Tableau 11

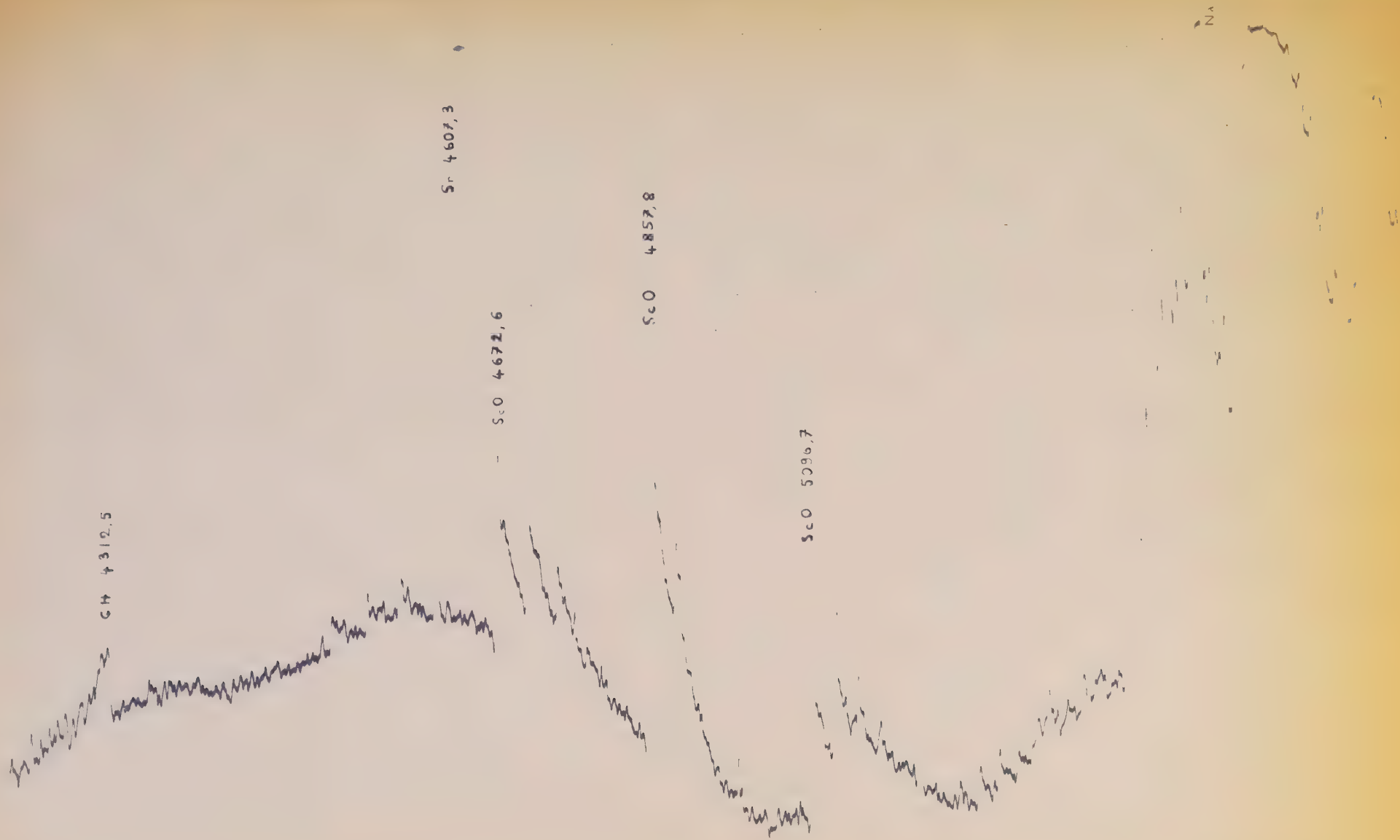
C	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$\Delta S - \overline{\Delta S}$	C%
1096	153, 115 10^{-3}	134.10^{-3}	$19,2.10^{-3}$	8
609	154, 115, 160, 211, 166 "	161. "	21,8 "	8,5
406	269, 256, 211, 230, 2?2, 192 "	240. "	28,8 "	12
244	339, 301, 307. "	316. "	18,1 "	7
152	378, 384, 416. "	393. "	18,3 "	7
87	448 "	448. "	x "	x

La figure 26 montre que l'absorption se manifeste à partir de 600 ppm.

VII - DOSAGE DU SCANDIUM -

L'oxyde de scandium est transformé en sulfate par action de l'acide sulfurique concentré; on dissout le sulfate dans un grand excès d'eau froide puis on précipite l'hydroxyde par l'ammoniaque, on filtre et on dissout sur filtre le précipité d'hydroxyde de scandium par de l'acide nitrique concentré, on étend alors avec de l'acide acétique.

Le spectre émis comprend les bandes de l'oxyde de scandium dont les plus intenses situées dans le domaine 5770 - 6?30 Å sont dues à la transition $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$. Un deuxième spectre $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ s'étend dans le domaine spectral 4500 - 5100 Å avec une bande plus intense à 4857,8 Å qui nous servira pour les mesures quantitatives (figure 27). On a choisi



Spectre de l'oxyde de Scadium

Figure 27

comme étalon interne le strontium à la concentration de 8,80 ppm. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12 et représentés par la figure 28 montrant que l'absorption se manifeste à partir de 300 ppm.

Tableau 12

Cppm	ΔS		$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \Delta S}$	ΔC %
636	624,608	10^{-3}	616.10^{-3}	8.10^{-3}	
397	720,760,776,752,656.	"	733. "	35. "	16
265	784.	"	784. "	x	
159	960,944,1008,1024.	"	984. "	32. "	8
99,4	1120.	"	1120. "	x	

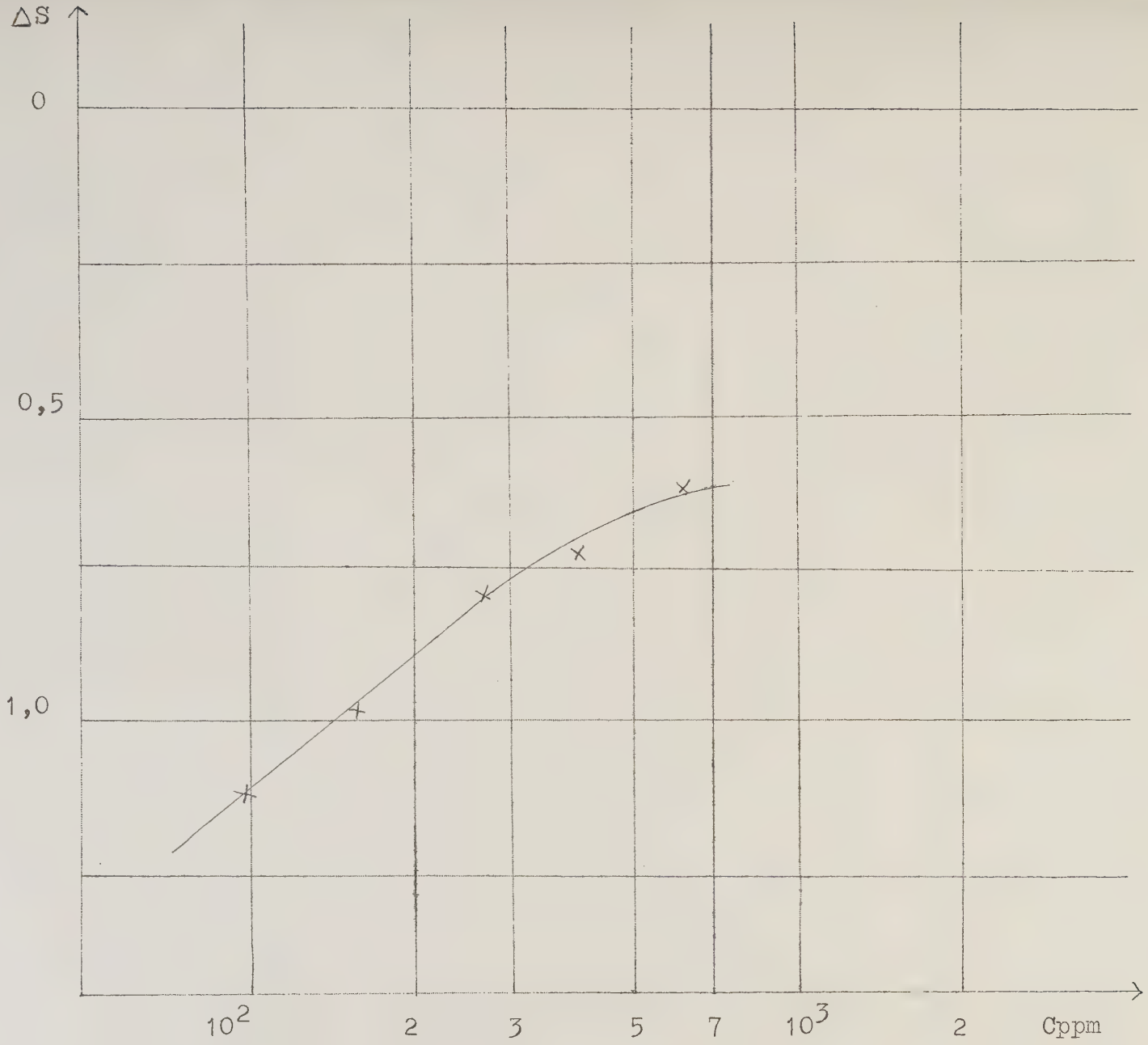


Figure 28

CHAPITRE VIII -

EMISSION DU SYSTEME α DE NH_2

Lorsque nous pulvérisons de l'acide acétique ou une solution acétique du corps à doser dans la flamme cyanogène-oxygène, nous observons l'émission de la bande α de NH_2 principalement dans le dard. Ce système n'apparaît pas du tout dans la flamme sèche et lorsque l'on pulvérise de l'eau ou une solution aqueuse.

Afin de déterminer quel était l'hydrogène qui réagissait, celui du radical CH_3 ou l'hydrogène acide, nous avons introduit deux composés organiques : le chlorure d'acétyle et l'acide trichloracétique, mais dans aucun des deux cas le radical NH_2 n'apparaît. On observe, par contre, une augmentation très importante de l'intensité des bandes de Swan du carbone. Il se pourrait que le chlore ait une action inhibitrice, comme semble d'ailleurs le confirmer les résultats ultérieurs. Lorsque l'on introduit une solution acétique de terres rares ou d'un autre corps, la répartition de l'émission du radical NH_2 suivant la hauteur de la flamme varie avec les conditions de pulvérisation, mais semble indépendante de la nature du corps dissous. L'acide acétique doit être considéré comme le facteur essentiel de la présence du spectre de NH_2 dans la flamme cyanogène-oxygène.

On a d'autre part fait varier la quantité d'acide introduite et l'on a mesuré chaque fois les intensités des bandes

de CN (λ_I = 4216 Å, λ_2 = 4606 Å) et de la raie de NH_2 (λ= 5165 Å). La valeur de la différence $D_{CN} - D_{NH_2}$ passe par un maximum pour une quantité d'acide de 0,2 cm^3. Le temps de pose était alors de 2 minutes, cette valeur semble être identique lorsqu'on introduit l'acide acétique seul ou une solution acétique. Les résultats notés dans le tableau 13 ont trait à l'acide acétique pur et ceux du tableau 14 à une solution acétique de lanthane de concentration 375 ppm.

Les valeurs marquées d'une astérisque n'ont pas été obtenues sur la même plaque; aussi ne peut-on comparer pour les deux plaques que les différences $(D_{CN} - D_{NH_2})$.

Tableau 13

Vol.introd. en cm^3	D_{NH_2}	$D_{CN(4216)}$	$D_{CN(4606)}$	$D_{CN(4216)} - D_{NH_2}$	$D_{CN(4606)} - D_{NH_2}$
3,10	0,168	0,720	0,123	+ 0,552	- 0,045
2,10	0,343	0,860	0,167	+ 0,517	- 0,186
1,35	0,470	1,090	0,315	+ 0,620	- 0,155
0,80	0,570	1,200	0,412	+ 0,630	- 0,158
# 0,75	0,350	1,250	0,335	+ 0,900	- 0,015
0,70	0,732	1,430	0,620	+ 0,698	- 0,112
# 0,60	0,397	1,030	0,280	+ 0,633	- 0,117
# 0,40	0,400	1,390	0,380	+ 0,990	- 0,020
# 0,30	0,415	1,520	0,405	+ 1,105	- 0,010
# 0,25	0,345	1,700	0,565	+ 1,355	+ 0,220

Tableau 14

Volume introduit en cm^3	D_{NH_2}	$D_{CN(4216)}$	$D_{CN(4606)}$	$D_{CN(4216)} - D_{NH_2}$	$D_{CN(4606)} - D_{NH_2}$
0,80	0,263	0,895	0,218	+ 0,572	- 0,045
0,70	0,085	0,553	0,107	+ 0,478	- 0,013
0,60	0,330	1,070	0,317	+ 0,640	+ 0,016
0,60	0,115	0,630	0,131	+ 0,515	+ 0,022
0,45	0,138	0,810	0,205	+ 0,672	+ 0,067
# 0,45	0,097	0,725	0,105	+ 0,628	+ 0,080
0,35	0,260	1,220	0,400	+ 0,960	+ 0,140

Les résultats ci-dessus sont représentés par les figures 29 et 30. Dans la figure 29, les courbes n°1 se rapportent à l'une des plaques et les courbes n°2 à l'autre dans le cas où l'on introduit de l'acide acétique seul. La densité de la raie λ = 5165 Å de NH_2 passe par un maximum pour une quantité d'acide acétique introduite voisine de 0,4 cm^3 et celle des bandes de CN pour une valeur inférieure que nous n'avons pu atteindre expérimentalement, la pulvérisation devenant irrégulière pour des taux d'introduction trop faibles. La mesure était faite à la même hauteur dans la flamme pour les deux radicaux, environ 2 à 3 cm au-dessus de la base du brûleur. La densité de la bande λ = 4216 Å de CN est, d'autre part, sensiblement constante au bas du dard.

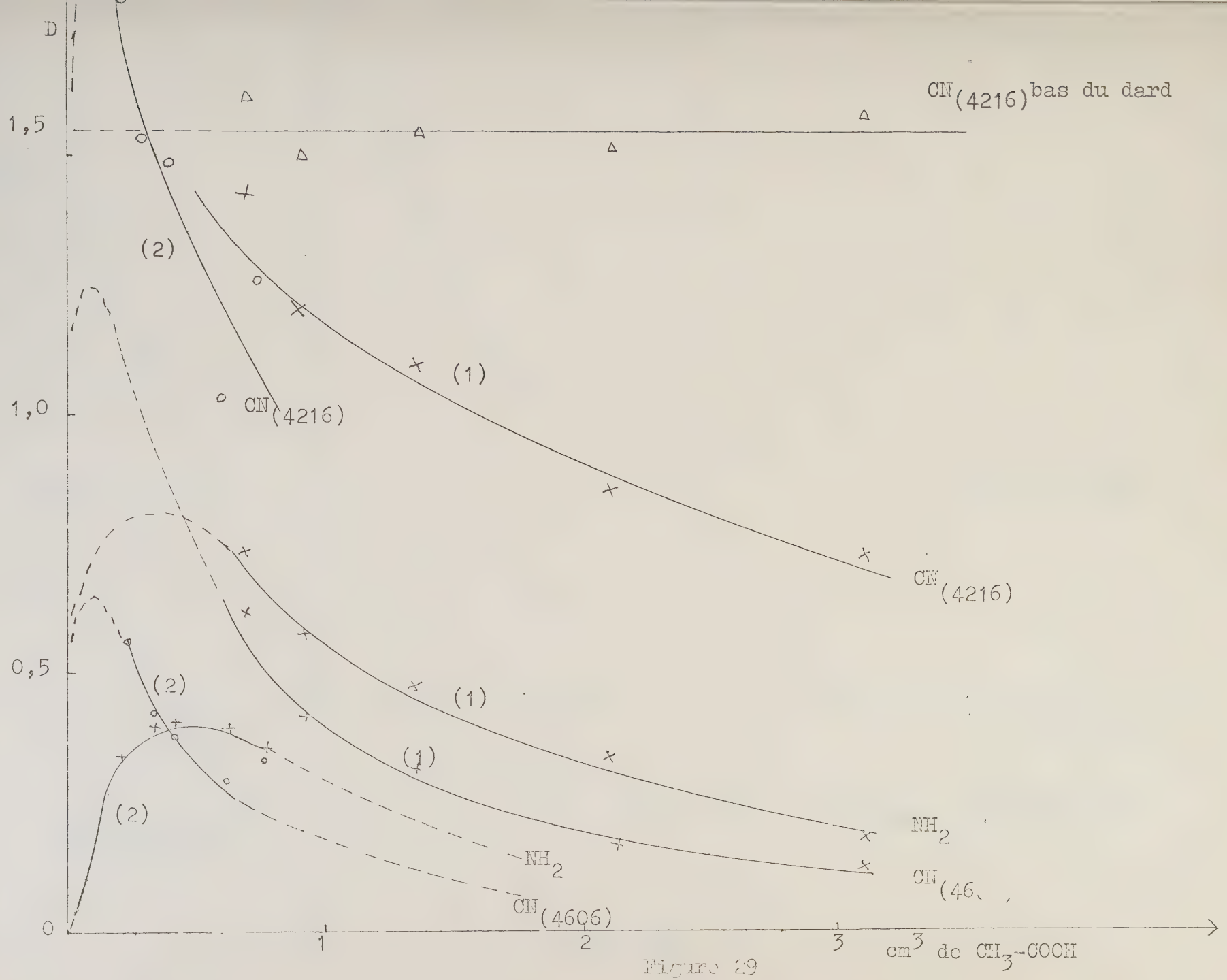

D
1,5
1,0
0,5
0
CN(4216) bas du dard
(2)
(1)
CN(4216)
CN(4216)
(1)
(2)
(1)
(2)
NH2
NH2
CN(4606)
CN(46
1
2
3
cm3 de CH3-COOH

Figure 29

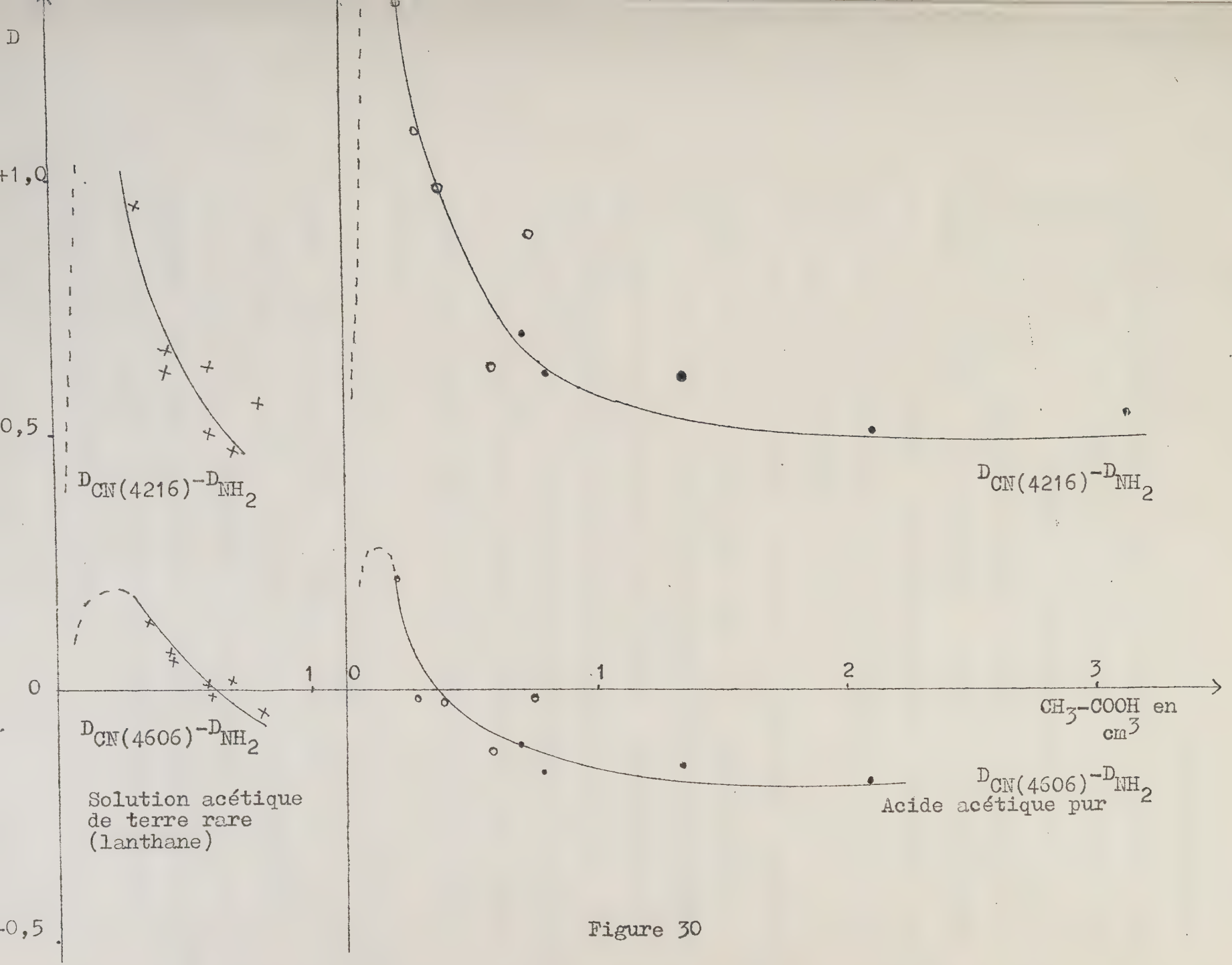

D
+1,0
0,5
0
-0,5
1
0
1
2
3
$D_{CN(4216)}-D_{NH_2}$
$D_{CN(4606)}-D_{NH_2}$
CH_3-COOH en cm^3
Solution acétique de terre rare (lanthane)
Acide acétique pur

Figure 30

La bande α de NH_2 est habituellement observée dans la flamme amoniac-oxygène et dans les flammes entretenues par N_2O. Or, dans la flamme cyanogène-oxygène apparaît le système γ de NO et l'on observe également le système $^3\pi \rightarrow {}^3\Sigma$ de NH qui est facilement excité lorsque l'on introduit un composé contenant de l'hydrogène. L'émission de NH_2 étant intense dans la flamme cyanogène-oxygène en présence d'acide acétique, il semble donc que l'acide acétique favorise la réduction de ces radicaux en NH_2.

Afin de nous rendre compte si l'apparition du spectre de NH_2 est une propriété spécifique de l'acide acétique, nous avons étudié l'influence d'autres composés organiques. Nos observations montrent qu'en général l'introduction de ces composés dans la flamme influe non seulement sur l'intensité des bandes d'émission de NH_2 mais modifie également l'intensité des bandes de Swan du carbone et pour certains d'entre eux celle du fond continu obtenu dans le spectre visible.

Le tableau 15 résume les résultats qualitatifs de cette étude. On peut déduire de l'examen du tableau que la fonction acide des acides organiques joue un rôle important dans l'émission du radical NH_2; on comprend ainsi que cette émission soit particulièrement intense lorsque l'on pulvérise dans la flamme une solution aqueuse d'acide oxalique dont tout l'hydrogène est acide.

L'action inhibitrice du chlore semble, d'autre part, confirmée puisque l'émission du radical NH_2 n'apparaît pas dans le cas des produits chlorés étudiés et puisque, en outre, son intensité diminue lorsque l'on ajoute de l'acide chlorydrique à l'acide acétique.

L'émission du radical NH_2 est également visible si l'on introduit en même temps que le cyanogène un carbure gazeux : méthane ou butane, mais ces résultats sont difficilement comparables aux précédents, l'état physique du corps ajouté n'étant pas le même et le mélange des combustibles s'effectuant d'une manière différente. Il semble que dans ce dernier cas, les conditions soient plus voisines de celles qui interviennent dans les flammes à mélange ternaire (telle que la flamme méthane-ammoniac-oxygène, dans le spectre de laquelle la bande α de NH_2 est intense (35).)

Tableau 15

Corps étudié	Bande α de NH_2	Bandes de Swan du carbone	Intensité du fond continu
CH_3-COOH	Intense	Faible	0
H-COOH	Moyen	Très faible	0
$(COOH)_2$	Très intense	Très faible	0
CH_3-CO-Cl	0	Intense	0
Cl_3C-COOH	0	Intense	0
$CHCl_3$	0	Faible	Intense
ClH+CH_3-COOH	Très faible	Faible	0
C_2H_5-OH	Faible	Moyen	0
$(C_2H_5)_2O$	Faible	Moyen	0
C_6H_6	0	Intense	Très intense
H_2O	0	Très faible	0
C_4H_{10}	Faible	Intense	0
CH_4	Intense	Moyen	0

CONCLUSION

La flamme cyanogène-oxygène, à cause de sa température élevée, présente un grand intérêt en spectranalyse puisqu'elle permet notamment d'exciter des éléments difficilement excitables dans les flammes ordinaires. Nous avons étudié dans cette flamme différentes terres rares (yttrium, gadolinium, europium, ytterbium, lanthane, scandium). Les spectres sont composés des bandes de l'oxyde et pour quelques-unes (europium, ytterbium), des raies de résonance. Dans le domaine de concentration où l'autoabsorption ne se manifeste pas, la précision varie de 3 à 12 % selon les éléments étudiés, la méthode employée (méthode directe ou avec un étalon interne), et les concentrations envisagées.

Par ailleurs, l'emploi de solvants organiques améliore l'excitation et probablement la sensibilité des dosages. Nous avons donc été amenés à remplacer les solutions aqueuses par des solutions acétiques. Dans ce dernier cas, l'émission de la bande α de NH_2 peut être gênante. Aussi avons-nous cherché à déterminer l'influence de divers produits organiques sur l'excitation de cette bande et nous avons constaté que celle des acides organiques est importante.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. F. HERSCHELL
"Treatises of sound and light" in "Encyclopaedia Métropolitano", p. 438, paragraphs 520-524.
London, J. J. GRIFFIN and C°, 1848.

2 - G. KIRCHHOFF, P. BUNSEN
Ann. Physik. u. Chem. 110, 1860, p. 161-189.

3 - J. JANSEN
C. R. 71, 1870, p. 626-629.

4 - P. CHAMPION, H. PELLET, M. GRENIER
C. R. 76, 1873, p. 707-711.

5 - G. D. LIEVING, J. DEWAR
Proc. Roy. Soc. 30, 1880, p. 152-62 et p. 494-509.
G. D. LIEVING, J. DEWAR
Proc. Roy. Soc. 34, 1882, p. 418-29.

6 - A. SMITHELLS, H. INGLE
J. chem. Soc. (London) 61, 1892, p. 204-16.

7 - A. SMITHELLS, F. DENT
J. Chem. Soc. (London) 65, 1894, p. 603-10.

8 - A. REISS
Z. physik. chem. 88, 1914, p. 513-568.

9 - N. THOMAS, A. G. GAYDON, L. BREWER
J. chem. Physics, 20, 1952, p. 369-74.

10 - R. H. WILSON
Observatory 73, 1953, p. 235-6.

11 - J. B. CONWAY, R. H. WILSON, A. V. GROSSE
J. amer. chem. Soc. 75, 1953, p. 499.

12 - A. G. STRENG, A. V. GROSSE
J. Amer. chem. Soc. 79, 1957, p. 5583.

13 - J. B. CONWAY, A. V. GROSSE
J. Amer. chem. Soc. 80, 1958, p. 2972-6.

14 - H. JAMES, P. LAFFITTE
C. R. 236, 1958, p. 811-813.
JAMES, P. LAFFITTE
C. R. 236, 1953, p. 1038-41.
JAMES
Thèse Paris, 1955.
15 - G. PANNETIER
C. R. 229, 1949, p. 1214.
G. PANNETIER
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 4, n°8, 1949, p. 418-23.
G. PANNETIER
C. R. 1948, p. 73.
G. PANNETIER
C. R. 225, 1947, p. 1300.
G. PANNETIER
Thèse Paris (1953).
16 - M. R. BAKER, B. L. VALLEE
J. of the Optical Soc. 45, 1955, p. 773.
17 - B. L. VALLEE, BARTHOLOMAY
Ann. chem. 28, 1956, p. 1753.
B. L. VALLEE, H. MARGOSHES
Anal. chem. 28, 1956, p. 175.
B. L. VALLEE, M. R. BAKER
Anal. chem. 27, 1955, p. 320.
M. R. BAKER, K. FUJA, R. E. THIERS, B. L. VALLEE
J. Opt. Soc. Amer. 48, 1958, p. 576.
B. L. VALLEE
Proc. Colloq. Spect. Inter. VI.
Spectrochimica Acta 49, 1957.
18 - P. T. GILBERT
Analytical flame photometry, New Developments Beckman
Inst. Inc. Fullerton (Calif.), n° 227, 1959.

19 - J. W. ROBINSON
Encyclopaedia of Spectroscopy by G. L. CLARK CHAPMAN and HALL , L.T.D., London 1960, p. 337.

20 - R. MAVRODINEAU
Colloquium Spectroscopium Internationale VIII, 1959, p. 15-29.

21 - W. GERLACH, E. SCHWEITZER
Die chemische Emission-Spektral-Analyse.
Ed. woss. Leipzig, 1930.

22 - C. NOIR, M. TCHENG-DATCHIANG
C. R. 187, 1928, p. 126-128.

23 - DU PONT DE NEMOURS
U. S. P. 2, 399, 361.

24 - K. FUWA, R. E. THIERS, B. L. VALLEE
Anal. chem. 31, 1959, p. 1419.

25 - M. R. BAKER, B. L. VALLEE
Anal. chem., 31, 1959, p. 2036.

26 - E. PEYTRAL
Bull. Soc. chim. 31, 1922, p. 113

27 - M. PINTA
Thèse Paris (1953).

28 - P. T. GILBERT
Beckman, Reprint. R. 56-1952.
Beckman Instrument, Inc. South.
Pasadena, California (U.S.A.)

29 - L. W. JOHNSON, R. C. JOHNSON
P. R. S. 133, 1931, p. 207.

30 - G. PICCARDI
Gazz. chim. Ital. 63, 1933, p. 127.

31 - G. PICCARDI
Gazz. chim. Ital. 63, 1933, p. 887.

32 - G. PICCARDI
Accad. dei LINCEI, 25, 1937, p. 730.

33 - A. GATTERER
Ric. Spettros. 1, 1942, p. 153.
A. GATTERER, G. PICCARDI, F. VINCENZI
Ric. Spettros. 1, 1942, p. 181.
34 - W. F. MEGGERS, J. A. WHEELER
Bur. Stand. J. Res. 6, 1931, p. 239.
35 - J. JANIN, A. BOUVIER, H. MATHAIS
Communication du Colloquium Spectroscopicum Internationale IX, 1961, non publié.

Vu :
Les Membres du Jury,
signé : MM. J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE
F. GAUME
J. ROBIN

Vu et approuvé :
Pour le Doyen de la Faculté des Sciences
l'Assesseur :

signé : J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer
LYON, le 9 février 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

signé : P. LOUIS

Vu :

Les Membres du Jury,

signé : MM. J. JANIN

R. CHARMONTADRE

P. GAIME

J. ROHR

Vu et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences

L'Assesseur :

signé : J. BRACONNIER

Vu et accordé la permis d'imprimer

LYON, le 9 février 1962

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

signé : P. LOUIS